Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Dezvoltarea principalelor ramuri ale industriei și energeticii contemporane și de perspectivă se bazează, fără îndoială, pe resursele de substanțe minerale utile ale subsolului. Descoperirea, evaluarea și valorificarea acestora sînt activități complexe, care reclamă, pe lîngă mijloace de investigare moderne, multiple și variate cunoștințe din vastul domeniu al științelor geologice. Între acestea, cunoștințele de mineralogie ocupă un loc binecunoscut.

Disciplină veche, operînd cu date și legi din domeniile de bază ale științelor naturii — fizică, chimie, matematică — mineralogia a furnizat la rîndul ei substanțe și date care au făcut posibilă clarificarea unor legi și fenomene naturale, precum și realizarea unor tehnici de cercetare cu aplicații dintre cele mai diferite. Este suficient să amintim că mineralele au constituit substanța pe baza căreia au fost fundamentate legile fizicii corpului solid.

Mineralul — unică resursă pentru extracția metalelor și a multor alte substanțe necesare omului — are o largă gamă de utilizări directe atît în știință cît și în viața cotidiană. Nevoile industriale și ale civilizației moderne au adus și continuă să aducă în sfera interesului economic din ce în ce mai multe dintre cele peste 3 000 minerale cunoscute pînă în prezent.

Ritmurile de dezvoltare fără precedent a economiei României, cu deosebire în ultimii 10 ani, și mai ales cele prevăzute pentru următorii 15 ani, pun geologia românească în fața sarcinii de a inventaria cu minuțiozitate potențialul de resurse al subsolului patriei. Această complexă activitate a geologului se impune a fi sprijinită, între altele, și de mijloacele de documentare adecvate, care să ofere date deja stabilite de științele geologice, economisindu-i din timpul de gîndire atît de necesar pentru descifrarea situației din teren.

Pornind de la această premisă, și ținînd seamă de faptul că în limba română, de la apariția apreciatei lucrări de mineralogie descriptivă a lui A. G. Betehtin (Editura tehnică, 1953), nu a mai fost publicată în formă tipărită și în tiraj corespunzător o altă mineralogie, am întocmit această lucrare, în care accentul principal se pune pe descrierea mineralelor. În acest prim volum, după o succintă prezentare a unor date de mineralogie generală, se descriu mineralele din grupele: elemente native, sulfuri și compuși similari, minerale haloide și oxizi - hidroxizi.

În volumul al doilea, care ar urma să apară în anul 1976, vor fi prezentate mineralele din marea grupă a sărurilor oxigenate.

În prezentare s-a renunțat la titlurile a numeroase grupe și subdiviziuni sub care se descriu de obicei mineralele în lucrările didactice, păstrîndu-se totuși,

337400

Scanned with OKEN Scanner

în general, ordinea obișnuită de tratare. Căutînd să folosim cît mai bine spațiul grafic afectat, am reușit să prezentăm un număr de minerale, de ordinul celor descrise în tratatele de mineralogie apărute recent în alte limbi. Insistînd suficient pe răspîndirea mineralelor în țara noastră, am limitat citarea ocurențelor mineralelor pe glob, avînd în vedere și faptul că acestea se găsesc și în lucrări care se ocupă cu studiul zăcămintelor.

La sfîrșitul celui de-al doilea volum vom prezenta un index de minerale, un alt index pe elemente și alte anexe utile pentru o astfel de lucrare. Pentru a facilita totuși găsirea mineralelor în acest prim volum am indicat în tabla de materii paginile la care se găsește fiecare mineral în cadrul grupelor principale descrise. Bibliografia folosită, va fi prezentată, de asemenea, în vol. II.

La elaborarea acestei lucrări, în afară de experiența cîștigată printr-o activitate îndelungată în acest domeniu, am folosit, evident, o bibliografie mineralogică destul de bogată.

La structurarea lucrării, ne-au fost de un ajutor prețios unele sugestii date de Acad. Dan Giușcă, referentul științific, căruia îi aducem mulțumiri pe această cale. Ținem, de asemenea, să aducem mulțumiri Editurii tehnice pentru indicațiile și ajutorul acordat în structurarea lucrării.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

Partea întîi

Mineralogie generală

Scanned with OKEN Scanner

1. Morfologia mineralelor (cristalelor)

1.1. Creşterea şi dizolvarea cristalelor

Creşterea cristalelor. După cum se ştie substanţa solidă se poate dizolva într-un solvent, la o temperatură şi presiune oarecare, numai pînă la o anumită limită. Fiindcă solubilitatea substanţelor creşte cu ridicarea temperaturii şi se micşorează cu coborîrea ei, practic se poate obţine o soluţie care să conţină, faţă de o soluţie saturată, un surplus de substanţă dizolvată (*suprasaturaţie*). După un timp oarecare, din excesul de substanţă dintr-o soluţie se depun, de obicei, primele cristale, brusc apărute, sub forma unui sediment cristalin. Rezultă de aici, că pentru formarea cristalelor este absolut necesar să existe o soluţie suprasaturată.

Trecerea soluţiei de la starea saturată la starea suprasaturată se poate face modificînd temperatura, sau mărind concentraţia prin înlăturarea unei cantităţi de solvent. Prin scăderea treptată a temperaturii, particulele din soluţia concentrată încep să se grupeze într-un mod ordonat, formînd la început nişte puncte materiale de mărimea 10^{-9}—10^{-2} (corespunzînd în orice caz la mai multe milioane de atomi), cristale extrem de fine, care poartă denumirea de *germeni cristalini*. Acestea sînt de altfel primele începuturi de structuri reticulare, care ulterior pot să crească.

În procesul de creştere, feţele cristalelor se deplasează paralel cu ele însele, prin depunerea succesivă de noi strate de substanţă. Creşterea are loc întotdeauna cu anumite viteze, pe direcţii normale la feţele corespunzătoare. Vitezele de creştere ale cristalelor sînt influenţate de mai mulţi factori, între care viteza de evaporare sau de răcire a soluţiei, viscozitatea etc. Se numeşte *viteză de creştere* a unei feţe de cristal mărimea segmentului normal la planul acesteia, cu care faţa respectivă se deplasează în unitatea de timp. De exemplu, în fig. 1 segmentul *pq* reprezintă viteza de creştere a feţei *VO*, iar segmentul *mn* — viteza de creştere a feţei *NA*.

Deplasarea feţelor făcîndu-se totdeauna paralel cu ele însele, unghiurile dintre două feţe oarecare ale cristalului în creştere rămîn permanent constante. Este *legea constanţei unghiurilor*, consecinţă imediată a procesului de creştere

a cristalelor. În procesul de creştere a unui cristal, adesea unele feţe îşi măresc dimensiunile şi devin mult mai evidente, în timp ce altele se micşorează din ce în ce mai mult, pînă la dispariţie.

Să considerăm în fig. 1 patru feţe ale unui cristal în creştere, ale căror intersecţii cu planul desenului sînt: *IV*, *VO*, *ON* şi *NA*. Să presupunem că viteza de creştere a uneia din ele, de exemplu a feţei *NA*, este cu mult mai mare decît vitezele celorlalte feţe adică *mn*, *pq*, *ab* şi *cd*. În aceste condiţii, faţa *NA* a cristalului va ajunge după aceeaşi unitate de timp în *N'A'*. Mai departe, ea se va micşora treptat, pînă la dispariţie.

Feţele *IV* şi *ON*, avînd vitezele *cd* şi *ab* cu mult mai mici decît ale feţelor *NA* şi *VO*, se vor deplasa mai încet, însă se vor mări din ce în ce, pînă la intersecţie, făcînd să dispară mai întîi faţa *NA*, care are cea mai mare viteză de creştere, şi apoi faţa *VO* a cărei viteză *pq* este în orice caz mai mare decît vitezele *ab* şi *cd* ale feţelor *ON* şi *IV*.

Aşadar, feţele unui cristal sînt determinate de vitezele lor de creştere, cu condiţia ca unghiul dintre două feţe adiacente în creştere să fie totdeauna mai mare ca 90°.

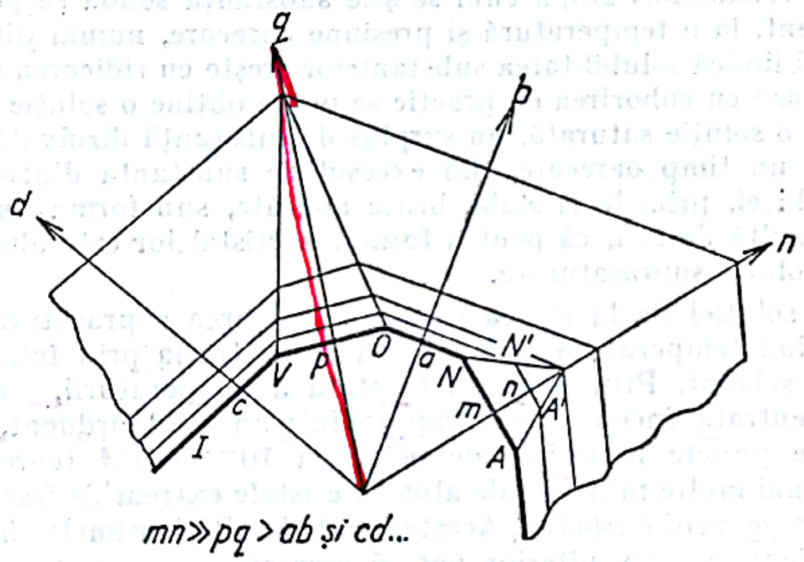


Fig. 1. Dezvoltarea feţelor de cristal.

Din fig. 1 rezultă că direcţiile cu viteză de creştere maximă corespund colţurilor şi muchiilor, cristalul avînd tendinţa de a se delimita cu feţe ce cresc normal pe direcţiile cu viteză minimă. Este uşor de înţeles că acest fapt duce la o îndesire a particulelor materiale pe aceste suprafeţe. Practic însă cristalele nu sînt niciodată ideal constituite.

S-a constatat că viteza de cristalizare este egală pentru toate feţele echivalente, însă neegală pentru direcţii neechivalente. S-a mai constatat apoi că o creştere lentă a feţelor corespunde planelor de cea mai mare densitate din reţeaua cristalină.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește mecanismul creșterii, s-a observat că poliedrul cristalin, în timpul dezvoltării sale dintr-o soluție, este înconjurat de o pătură subțire de soluție saturată (concentrație C_0). Într-o soluție suprasaturată (concentrație C), în cazul unei creșteri liniștite, există totdeauna un curent de difuzie către suprafața cristalului, substanța intrînd astfel imediat în edificiul cristalin. De aici rezultă că la procesul de cristalizare se poate aplica formula

$$\frac{dx}{dt} = KS(C - C_0),$$

în care cantitatea de substanță dx ce se depune pe cristal în timpul dt depinde de suprafața S și de potențialul de difuzie $C - C_0$; K, fiind un factor de proporționalitate, depinde de mai multe variabile, printre care direcția, grosimea păturii de soluție, starea de liniște sau de mișcare a soluției etc.

Se poate întîmpla ca vitezele de creștere să fie foarte diferite în funcție de direcții; astfel, este posibil ca în direcțiile muchiilor creșterea să se facă atît de repede încît dezvoltarea fețelor să fie mult încetinită față de creșterea muchiilor. În acest caz, se formează schelete de cristale cu forme dendritice sau arborescente (fig. 2).

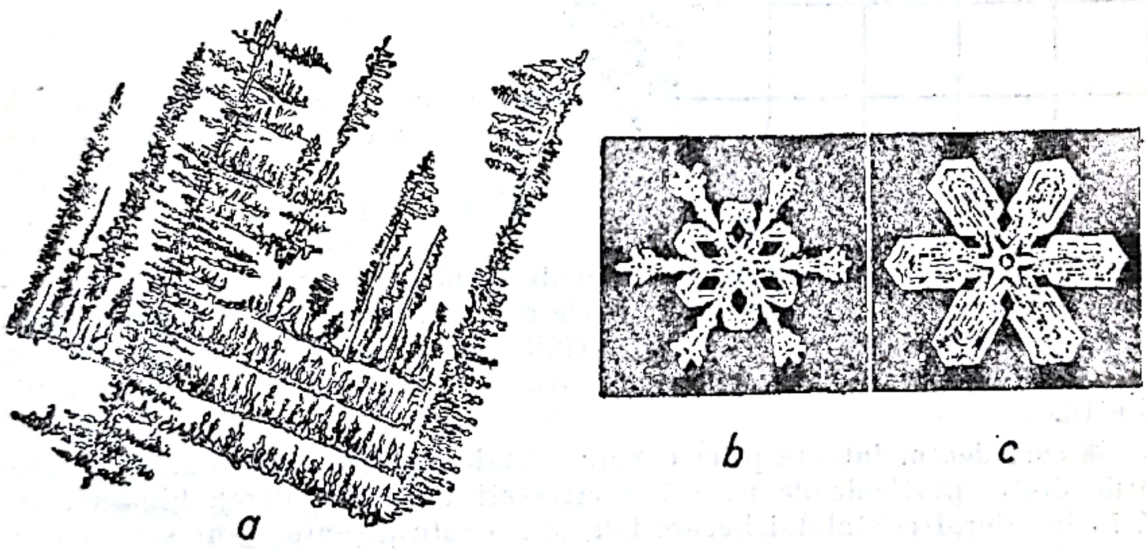


Fig. 2. Cristale în formă de schelet (*a*) și dendritică (*b* și *c*).

În cazul creșterii rapide, s-a observat că, de obicei, sub acțiunea gravitației se nasc în mod spontan în soluție și alți curenți, numiți *curenți de concentrație*, care de asemenea pot avea oarecare influență asupra creșterii cristalului, în sensul că se pot produce dezvoltări inegale ale fețelor de același fel, rezultînd astfel cristale deformate.

Procesul de creștere a cristalelor a fost interpretat prin teoria molecular-cinetică și prin teorii care privesc ca esențiale defectele intime ale cristalelor. S-a arătat astfel că creșterea are loc pe baza structurii fine a suprafețelor de

cristal în legătură cu o cinetică moleculară specifică. În cadrul acestei teorii factorul K din relaţia anterioară capătă o semnificaţie precisă.

Un cristal care ar creşte dintr-o soluţie cu o concentraţie mică s-ar dezvolta datorită unor aşa-numiţi *paşi energetici* repetabili la infinit (sau echivalenţi), care ar duce la înlănţuirea particulelor în mod periodic sub formă de şiruri reticulare, plane sau edificii tridimensionale.

Energia eliberată în urma realizării unui pas energetic s-ar împărţi în trei componente, φ_1, φ_2, φ_3, dintre care componentele φ_1 şi φ_2 sînt paralele cu faţa de cristal, iar φ_3 este perpendiculară pe primele două (fig. 3).

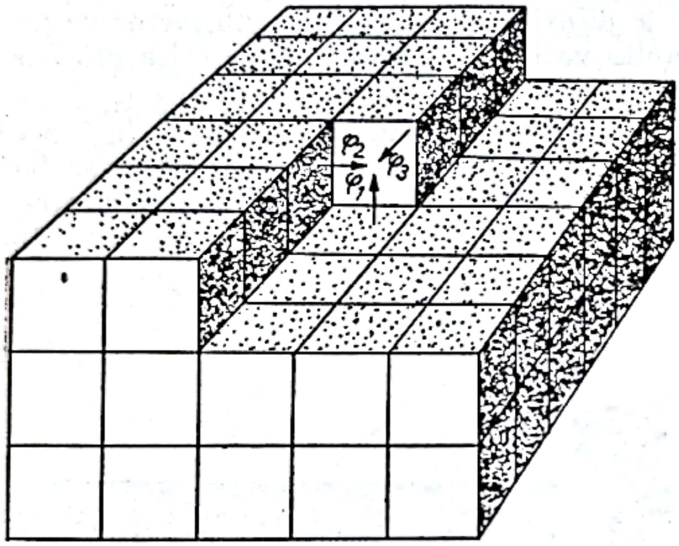


Fig. 3. Dezvoltarea feţelor de cristal după paşii energetici.

Din jocul valorilor acestor componente rezultă, în timpul creşterii cristalului, tocmai şirurile, planele sau reţelele reticulare. În calculul acestor valori intră o serie de factori, printre care sarcinile e, distanţa r dintre particule, care determină, în cele din urmă, dezvoltarea diferenţiată a feţei pe anumite direcţii.

Să considerăm într-un prim caz un cristal cubic de NaCl (fig. 4) cu legăturile dintre particule de natură electrostatică (heteropolare). Figura arată că în interiorul cristalului fiecare ion de Na este înconjurat de şase ioni de Cl^- şi invers, deci toate legăturile sînt saturate. Se constată însă că planele care delimitează cristalul au la mijlocul feţei o legătură nesaturată, iar pe muchii au două şi la colţuri trei legături nesaturate.

În această situaţie, prima particulă de semn contrar aflată în soluţie poate să fie captată de colţul cristalului, a doua să se fixeze lîngă prima şi tot aşa mai departe, luînd naştere un şir reticular. Procesul continuîndu-se după acest mecanism se ajunge la formarea unui plan reticular. Un nou plan reticular porneşte apoi tot din colţuri.

Considerînd în al doilea caz o structură reticulară constituită din particule de acelaşi fel între care acţionează forţele de atracţie, se constată că prima particulă a unui nou plan reticular se va depune pe mijlocul planului,

deoarece numărul particulelor vecine este tocmai aici cel mai mare şi deci şi atracţia cea mai mare. În continuare particulele soluţiei se vor alinia lîngă prima, desăvîrşind astfel planul reticular care se va extinde pînă acolo unde forţa de atracţie va fi cea mai mică. Acest fapt se va întîmpla pînă la particula

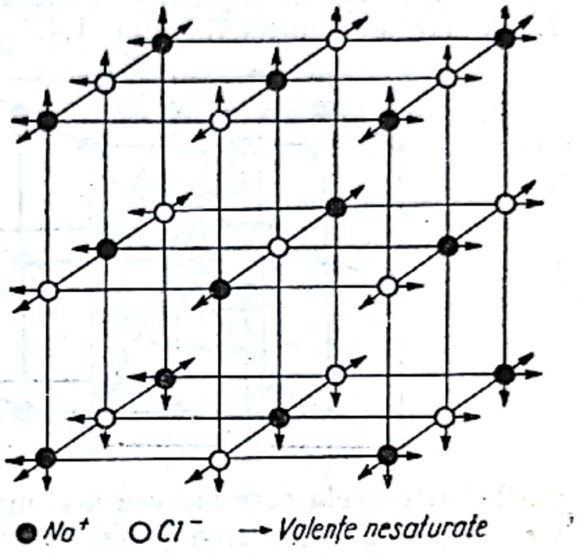


Fig. 4. Structura reticulară cu legături heterpolare la un cristal de sare gemă.

depusă pe muchii sau pe colţuri, deoarece aici ea va avea cei mai puţini vecini. Următorul strat va începe să se formeze tot de la particula aflată pe mijlocul feţei.

Ambele mecanisme pot fi vizibile: în primul caz la cristalele scheletice de la NaCl formate din soluţii concentrate, unde se poate observa la mijlocul feţelor o rămînere în urmă în dezvoltarea lor, realizîndu-se astfel gropi cu marginile în formă de trepte (v. fig. 190); în cazul al doilea o bombare a feţelor la cristale, ca la diamant.

Kossel şi Stranski, căutînd să fundamenteze problema creşterii cristalelor, au făcut uz de consideraţii cinetice moleculare, în sensul că în cazul unei creşteri lente a cristalului probabilitatea proceselor elementare este cu atît mai mare cu cît energia care se degajă în aceste procese este mai mare.

Experimental s-a dedus că particulele de la suprafaţa cristalului posedă o energie potenţială care rezidă din forţele exercitate de particulele reţelei, iar particulele din soluţie care se depun pe cristal, deci care se separă din soluţie, au o energie de separare (pas energetic) funcţie de calitatea şi cantitatea forţelor cu care particulele cristalului din imediata sa apropiere acţionează.

Dacă avem în vedere un cristal în care forţele de legătură nu sînt de natură electrostatică, ci homeopolare, atunci pasul energetic al particulei ce se separă din soluţie este determinat de numărul atomilor vecini din cristal. De aici se deduce că pasul energetic al particulei ce se va depune va fi în funcţie de numărul atomilor vecini din cristal; particula se va depune în acel loc în care se găsesc mai mulţi atomi vecini.

Scanned with OKEN Scanner

Să urmărim suprafaţa unui cristal cubic cu legături homeopolare (fig. 5) şi să reţinem că forţa de atracţie scade cu distanţa. În acest caz este suficient să luăm în considerare numai distanţa dintre atomii vecini. Astfel în direcţia muchiei cubului distanţa este d, în direcţia diagonalei feţei distanţa este $d\sqrt{2}$ iar în direcţia diagonalei cubului distanţa este $d\sqrt{3}$. La aceste distanţe particula ce se va depune la colţuri va avea 1.2.1 atomi vecini, pe muchii 1.3.2, iar pe mijlocul feţei 1.4.4 atomi vecini. Ştiind că pasul energetic

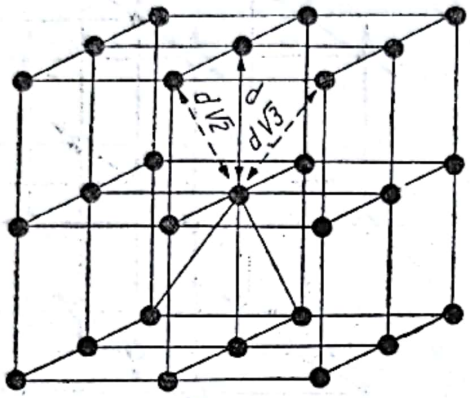


Fig. 5. Structura reticulară cu legături homeopolare la un cristal cubic.

posibil este acela care are cea mai mare energie, rezultă că noul plan reticular va începe cu depunerea primei particule pe suprafaţa feţei de cub.

Planul reticular fiind început el va creşte în continuare, deoarece energia de formare va fi mai mare la marginea acestuia, unde numărul atomilor vecini va fi 3.6.4, deci mai mare decît în oricare parte a suprafeţei cristalului. Se înţelege deci că şi valoarea pasului energetic va fi maximă. Trebuie subliniat faptul că atîta vreme cît există un plan reticular început, probabilitatea completării lui este mai mare decît începerea unui nou plan reticular.

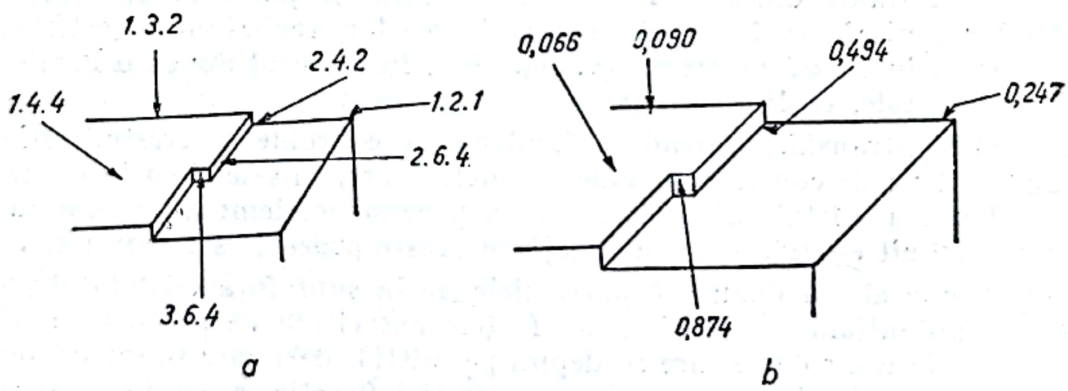


Fig. 6. Valoarea paşilor energetici:
a — la structuri homeopolare cubice; *b* — la structuri heteropolare cubice.

Dacă avem în vedere un alt cristal în care legătura dintre particule este de natură electrostatică, adică heteropolară, constatăm că depunerea primei particule va avea loc pe colţuri. S-a experimentat şi făcut calcule pe cristalul de sare gemă format din ioni de Na^+ şi Cl^-. Valorile pasului energetic stabilite sînt: pentru colţuri 0,247, pentru muchii 0,090, pentru mijlocul feţei 0,066 (fig. 6,*b*). Deci valoarea cea mai mare a pasului energetic a fost determinată

Scanned with OKEN Scanner

la colţuri, de unde începe să se formeze şi planul reticular. Acesta odată format, la marginea lui va apărea un pas energetic cu valoarea de 0,874, ceea ce corespunde din nou unei valori maxime; prin urmare particulele se vor depune aici în continuare, tinzînd la completarea planului reticular. Cu completarea planului reticular dispare şi pasul energetic 0,874. Un nou plan va începe cu o particulă depusă pe colţuri pînă în momentul cînd undeva pe plan va reapărea pasul energetic 0,874 care va determina continuarea procesului şi completarea întregului plan reticular.

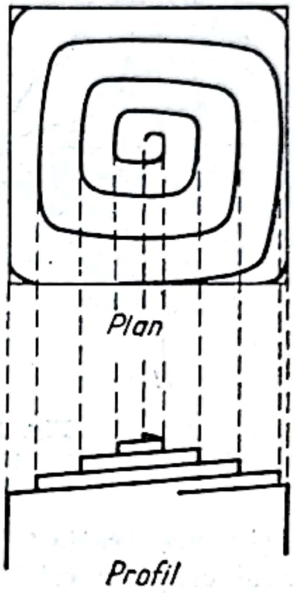


Fig. 7. Schema creşterii unui cristal în trepte cu dezvoltare în spirală.

Teoriile mai noi admit o creştere a cristalelor sub forma unor deplasări de strate ce s-ar succeda într-un ritm rapid, începînd de la colţurile sau de la muchiile cristalului, şi ar acoperi astfel suprafaţa sa strat după strat. În funcţie de locurile de unde începe această creştere se pot forma cristale piramidale sau cu alte forme. Dispoziţia în trepte a stratelor poate lua forma unei spirale (fig. 7).

Dizolvarea cristalelor. Dacă o soluţie saturată devine nesaturată, cristalele deja formate pot fi dizolvate. În cazul dizolvării, muchiile cristalelor devin curbe iar vîrfurile se rotunjesc (fig. 8, *a*).

Se consideră că tocmai direcţiile cu viteză maximă de creştere devin în acelaşi timp şi direcţii cu viteză maximă de dizolvare, adică o dizolvare deosebit de intensă are loc după vîrfuri şi muchii, ceea ce determină curbarea generală a muchiilor. Acest lucru este uşor de înţeles, dacă ne gîndim că muchiile suferă atacul din două direcţii, iar colţurile suferă atacul soluţiei din trei direcţii, fiind expuse curenţilor de soluţie nesaturată (fig. 8, *b*).

Cu ocazia dizolvării unui cristal apar, într-un stadiu incipient, pe feţele sale nişte scobituri şi ridicături, numite *figuri de coroziune*, care sînt importante pentru determinarea simetriei interne a cristalului. Fenomenul poate fi observat de ex. la mica pe faţa (001) cu contur pseudohexagonal, care pune în evidenţă simetria monoclinică (fig. 9).

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de dizolvare se formează de obicei la suprafeţele cristalului o pătură subţire de soluţie concentrată (cu grosimea şi concentraţia C_0). Această pătură protejează cristalul contra dizolvării, care se efectuează cu atît mai încet, cu cît grosimea ei este mai mare. Dacă prin agitare se distruge această pătură, dizolvarea înaintează din nou destul de repede. Viteza de dizolvare creşte cu diferenţa dintre concentraţia de saturaţie C_0 a cristalului

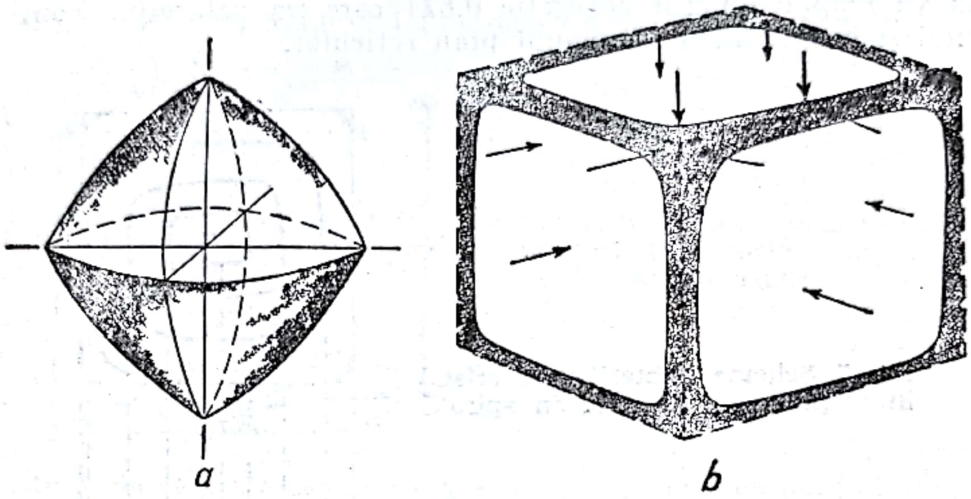


Fig. 8. Dizolvarea cristalelor:
a — cristal cu muchiile şi vîrfurile rotunjite; *b* — acţiunea de dizolvare a soluţiei pe elementele geometrice ale cristalului.

de dizolvat, şi concentraţia C a soluţiei, adică cu potenţialul de difuzie $(C_0 - C)$. Ca şi în cazul creşterii cristalelor, pentru viteza de dizolvare este valabilă relaţia

$$\frac{dx}{dt} = KS\,\frac{C_0 - C}{\delta},$$

în care K este coeficientul de difuzie, iar S — suprafaţa cristalului.

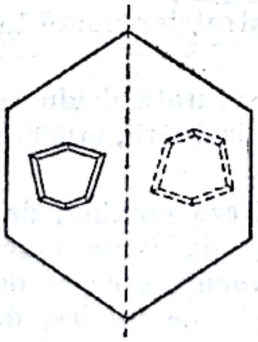


Fig. 9. Figuri de coroziune pe faţa (001) a unui cristal de mică.

1.2. Deosebirile esenţiale dintre mineralele cristalizate şi mineralele necristalizate

Mineralele pot fi cristalizate şi necristalizate (*amorfe*).

Cele cristalizate prezintă o omogenitate reală, adică îşi au particule constituente (atomi, ioni şi mai rar molecule) dispuse după un aranjament regulat

Scanned with OKEN Scanner

în spațiu și anume: după o dreaptă reticulară (sau șir reticular), după o rețea plană (plan reticular sau rețea bidimensională) (fig. 10, *a*) sau în rețea tridimensională (sau simplu rețea) (fig. 10, *b*). Datorită acestui aranjament mineralele, și în general substanța cristalizată, capătă forme poliedrice mărginite de fețe plane dispuse după anumite reguli.

Mineralele necristalizate și în general substanțele necristalizate (amorfe) prezintă o omogenitate statistică, adică își au particulele componente într-o

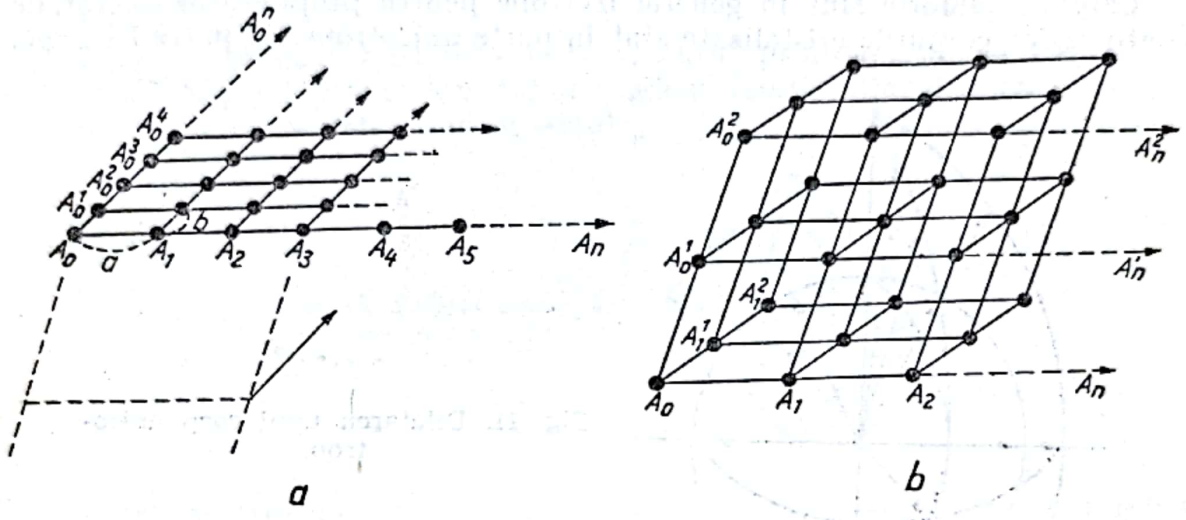


Fig. 10. Aranjamente spațiale în cristale:
a — în șiruri reticulare (A_0, A_1 ... A_n) și plane reticulare; *b* — în rețea tridimensională.

dispoziție întîmplătoare. Substanța amorfă nu este niciodată mărginită, în mod natural, de fețe plane, ci ea are tendința de a căpăta forme sferoidale sau aspecte reniforme.

Datorită aranjamentului regulat al particulelor componente substanța cristalizată capătă unele proprietăți fizice caracteristice, care permit să fie distinsă de substanța amorfă chiar numai după un fragment de cristal.

Proprietățile substanțelor solide, în general, sînt: proprietăți scalare și proprietăți vectoriale.

Proprietățile scalare sînt acelea în definiția cărora nu intră direcția, adică sînt independente de direcție, de exemplu densitatea și căldura specifică.

Proprietățile vectoriale sînt acelea în a căror definiție intră direcția. Valoarea unei proprietăți vectoriale într-o anumită direcție din spațiu cristalin se reprezintă printr-un vector, a cărui lungime este proporțională cu valoarea proprietății în direcția considerată. Exemple de proprietăți vectoriale sînt: propagarea luminii, conductibilitatea termică, dilatarea termică etc. Proprietățile vectoriale pot fi continue și discontinue.

P r o p r i e t ă ț i l e v e c t o r i a l e c o n t i n u e sînt acelea ale căror valori variază în mod continuu cu variația direcției. Dilatarea termică este un exemplu de proprietate vectorială continuă. Dacă se taie o sferă într-un cristal (cu excepția cristalelor din sistemul cubic) la temperatura t_1 și se încălzește la temperatura t_2, se constată că aceasta își mărește nu numai volumul,

Scanned with OKEN Scanner

ci își schimbă și forma geometrică, devenind un elipsoid. Dilatarea acestuia se produce deci cu valori ce variază în mod continuu cu direcția (fig. 11).

La corpurile amorfe, dilatarea este aceeași în toate direcțiile, adică sfera rămîne prin dilatare tot o sferă. Spunem că substanțele amorfe sînt *izotrope* din punctul de vedere al dilatării termice, pe cînd substanțele cristalizate (cu excepția celor din sistemul cubic) sînt *anizotrope* pentru această proprietate.

Corpurile amorfe sînt în general izotrope pentru proprietățile vectoriale continue, iar corpurile cristalizate sînt în parte anizotrope, în parte izotrope.

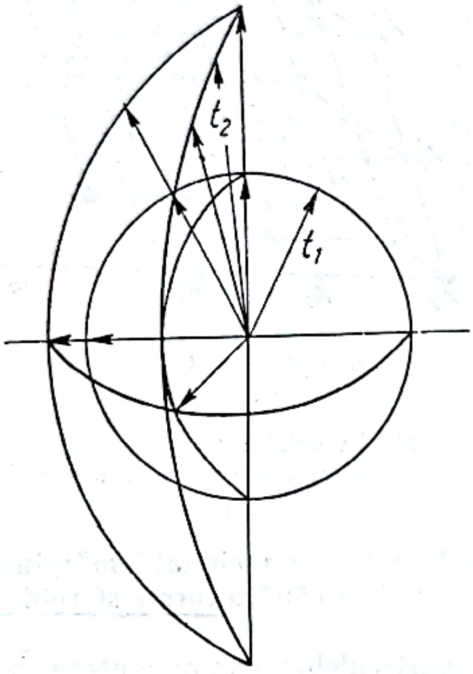


Fig. 11. Dilatarea unui corp anizotrop.

P r o p r i e t ă ț i l e v e c t o r i a l e d i s c o n t i n u e, sînt proprietăți ale căror valori variază în mod discontinuu pe direcții chiar foarte apropiate. Astfel, coeziunea, pentru substanța cristalizată, este o proprietate vectorială discontinuă. În cazul unui corp amorf coeziunea are aceeași valoare în orice direcție.

La un corp cristalizat există minime accentuate de coeziune orientate pe anumite direcții. Printr-o acțiune mecanică oarecare, de exemplu printr-o lovitură, un astfel de corp se desface nu după suprafețe oarecare, ci după plane bine determinate, a căror orientare este perpendiculară pe direcția minimului de coeziune.

Această fragmentare orientată, numită *clivaj*, este o proprietate frecvent răspîndită la cristale. De exemplu mica se poate separa prin clivaj totdeauna după aceeași direcție paralelă în numeroase foi subțiri.

Clivajul ca și celelalte proprietăți vectoriale discontinue sînt caracteristice substanței cristalizate, în timp ce substanța amorfă este lipsită de aceste proprietăți.

Scanned with OKEN Scanner

1.3. Caracterele geometrice ale poliedrelor cristaline

Ca aspect exterior, cristalul, artificial sau natural, este o formă spațială geometrică, de obicei poliedrică, consecința unei dispoziții ordonate a particulelor ce intră în structura sa. Dar așa cum s-a arătat caracterul de substanță cristalizată nu este determinat numaidecît de forma exterioară, care poate fi mult diferită de aceea a poliedrului regulat, ci de geometria structurii sale interioare.

Deoarece edificiul cristalin este reprezentat printr-un model fizico-matematic, există posibilitatea de a stabili o serie de relații raționale între elementele geometrice care îi determină aspectul.

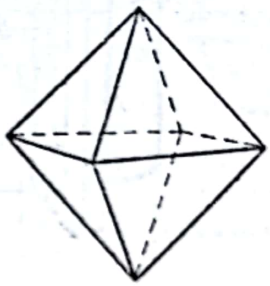


Fig. 12. Cristal octoedric de magnetit.

Astfel, printre alte multe relații, s-a stabilit de exemplu că între fețele, colțurile și muchiile unui poliedru cristalin există următoarea relație: *numărul fețelor minus unu* ($F-1$) *adunat cu numărul colțurilor minus unu* ($C-1$) *este egal cu numărul muchiilor* (M), adică:

$$(F-1)+(C-1)=M$$

De exemplu cristalul octaedric de magnetit (Fe_3O_4) din fig. 12 posedă 8 fețe și 6 colțuri. Aplicînd formula de mai sus găsim și numărul muchiilor sale $M=(8-1)+(6-1)=12$.

1.3.1. *Legea constanței unghiurilor*

S-a arătat mai înainte că substanța cristalizată se prezintă în indivizi limitați spre exterior de fețe plane, constituind *poliedre cristaline*. În mod curent aceste poliedre cristaline sînt numite *cristale*.

Dacă se introduce un poliedru cristalin în soluția suprasaturată a aceleiași substanțe din care este format se constată că acesta crește în volum. Particulele (ioni, atomi și mai rar molecule) trec din soluție pe suprafața cristalului.

Dacă fețele cristalului ar crește cu aceeași viteză în toate direcțiile, atunci s-ar ajunge la o formă sferică. Dar, întrucît creșterea cristalelor este o proprietate discontinuă, „cristalul" se va dezvolta prin adăugare de strate succesive perpendicular pe direcțiile de viteză minimă de creștere. De exemplu dacă suspendăm un mic cristal octaedric de alaun $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$ într-o soluție de aceeași compoziție, însă suprasaturată, se constată că micul cristal va

337.400
BIBLIOTECA MUNICIPALĂ IAȘI

creşte păstrîndu-şi forma, iar unghiurile diedre dintre feţele sale (toate triunghiuri echilaterale) rămîn aceleaşi.

Generalizînd, putem spune că pentru o aceeaşi specie minerală, unghiurile diedre dintre feţele de acelaşi fel sînt totdeauna aceleaşi, indiferent de modul în care au luat naştere cristalele.

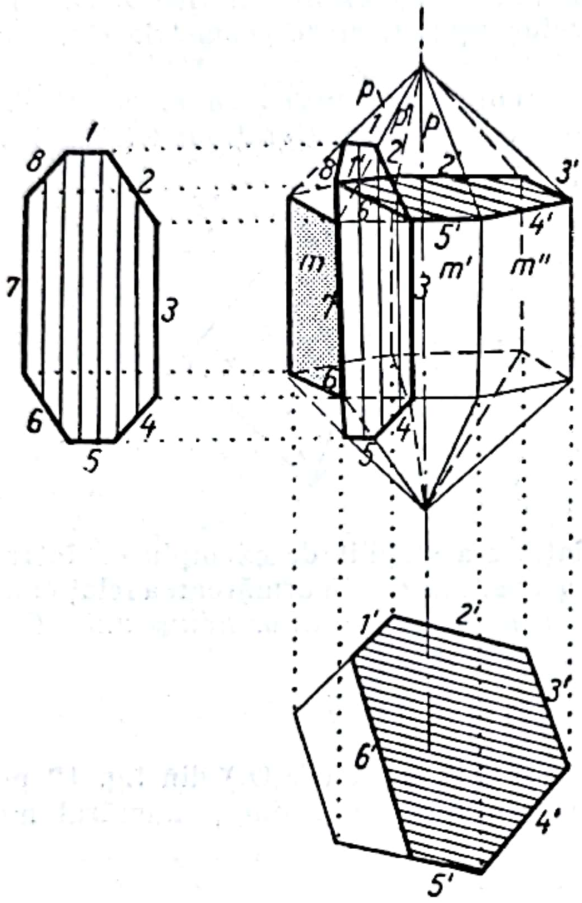


Fig. 13. Constanţa unghiurilor diedre dintre feţele unui cristal de cuarţ.

Astfel forma de prismă hexagonală bipiramidală (fig. 13) a cuarţului, indiferent de tipul de soluţie din care a crescut, are totdeauna aceleaşi valori unghiulare pentru diedrele:

mm' (feţele de prismă)=120°
mp (feţele de prismă şi piramidă)=141°47'
pp' (feţele de piramidă)=133°44'

Forma cristalului se poate însă depărta de cea ideală dacă în timpul creşterii anumite cauze tind să dezvolte neegal feţe echivalente. În acest caz forma cristalului se va depărta de aspectul regulat deoarece feţele de acelaşi fel nu vor fi deopotrivă dezvoltate, ci vor avea suprafeţe mai mari sau mai mici decît celelalte feţe, deci cu aspecte poligonale complet diferite ale planelor marginale (fig. 14).

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare nici forma poligonală a feţelor şi nici dimensiunile lor nu sînt caractere constante de recunoaştere pentru un acelaşi tip de cristal. Întrucît însă, feţele cristalului în creştere se deplasează în poziţii paralele rezultă că unghiurile dintre feţe rămîn constante, oricare ar fi modul de formare şi stadiul de dezvoltare a cristalului.

Să considerăm cristalul de cuarţ din fig. 13. Dacă presupunem că condiţiile au fost defavorabile pentru creşterea normală a feţei *m'*, atunci constatăm pe de o parte că faţa *m*, crescînd mai încet, a rămas mult în urmă în raport cu celelalte feţe, însă în timpul creşterii ea s-a deplasat păstrîndu-şi poziţia,

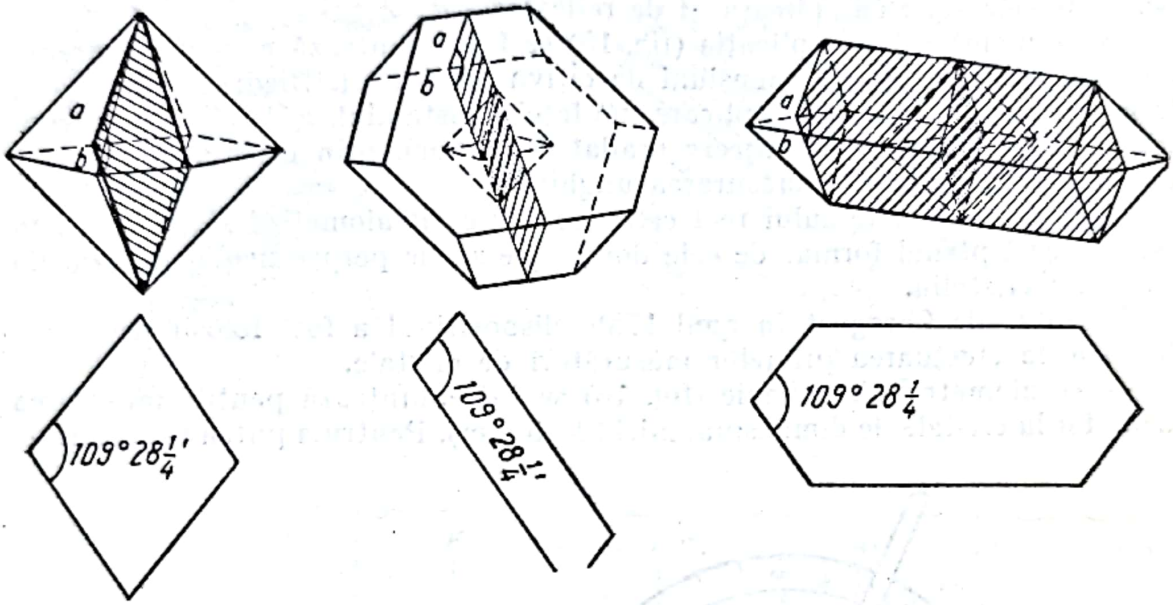


Fig. 14. Constanţa unghiurilor. Se observă că indiferent de forma şi mărimea feţelor, unghiurile dintre feţele adiacente rămîn constante.

adică rămînînd paralelă cu faţa ideală care s-ar fi dezvoltat în mod normal. Pe de altă parte, datorită aceluiaşi fapt, faţa a căpătat un nou contur, şi anume octogonal (vezi fig. 13 proiecţia feţei *m*), prin urmare mult diferit de conturul dreptunghiular al celorlalte feţe de prismă hexagonală. În acelaşi timp secţiunea transversală a cristalului de cuarţ nu mai aparţine unui hexagon regulat, cum s-ar fi întîmplat dacă cristalul ar fi crescut cu aceeaşi viteză în toate direcţiile, ci unui hexagon cu o parte din laturi neegale.

Se poate deduce astfel prima lege a cristalografiei geometrice „legea constanţei unghiurilor", formulată încă din anul 1669 de danezul Niels Stensen (Nicolaus-Steno, 1638—1686), care cercetînd cuarţul (SiO_2) şi alte cristale, a descoperit că unghiurile dintre feţele de acelaşi fel, oricare ar fi forma şi mărimea lor, sînt întotdeauna aceleaşi.

În anul 1772 Jean-Baptiste Romé de l'Isle dă o şi mai largă extindere legii „constanţei unghiurilor" dintre feţe, asupra unei întregi serii de cristale.

În forma sa actuală legea constanţei unghiurilor se exprimă astfel: *feţele de acelaşi fel se vor intersecta sub acelaşi unghi* sau *un cristal este totdeauna determinat prin unghiurile formate de feţele sale* (v. fig. 13 şi 14).

Legea constanței unghiurilor este verificată și de alte proprietăți vectoriale discontinue, cum ar fi de exemplu clivajul. O specie cristalină, indiferent de modul de formare, clivează după plane paralele. Două sau mai multe direcții de clivaj fac între ele totdeauna același unghi. De exemplu calcitul ($CaCO_3$), întîlnit în natură sub multiple forme cristaline și avînd aspecte diferite (vezi partea descriptivă, vol. II) se desface în paralelipipede asemănătoare în urma unei acțiuni mecanice, după fețe care fac între ele un unghi diedru totdeauna constant și egal cu 105°5′.

Măsurarea unghiurilor la poliedrele cristaline. Dispozitivele cu ajutorul cărora se măsoară unghiurile dintre fețele unui cristal se numesc *goniometre*. Goniometrele sînt: de aplicație și de reflexie.

— Goniometrul de aplicație (fig. 15) se întrebuințează pentru măsurarea diedrelor la cristale cu dimensiuni de cîțiva centimetri. Diedrul se măsoară, în mod direct, prin simpla aplicare, pe fețele cristalului, a două rigle ce constituie dispozitivul. Un semicerc gradat (raportor), prin centrul căruia trec cele două rigle, permite măsurarea unghiului.

Pentru citirea unghiului real este necesar ca goniometrul să se aplice în așa fel încît planul format de cele două rigle să fie perpendicular pe muchia diedrului cristalin.

Inventat de Carageot în anul 1780, dispozitivul a fost folosit de Romé de l'Isle la efectuarea primelor măsurători de cristale.

— Goniometrul de reflexie (fig. 16) se întrebuințează pentru măsurarea diedrelor la cristale de dimensiuni mici (2—3 mm). Pentru a putea fi măsurate,

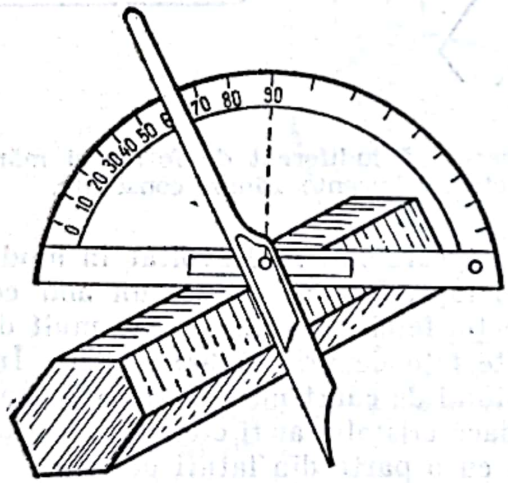
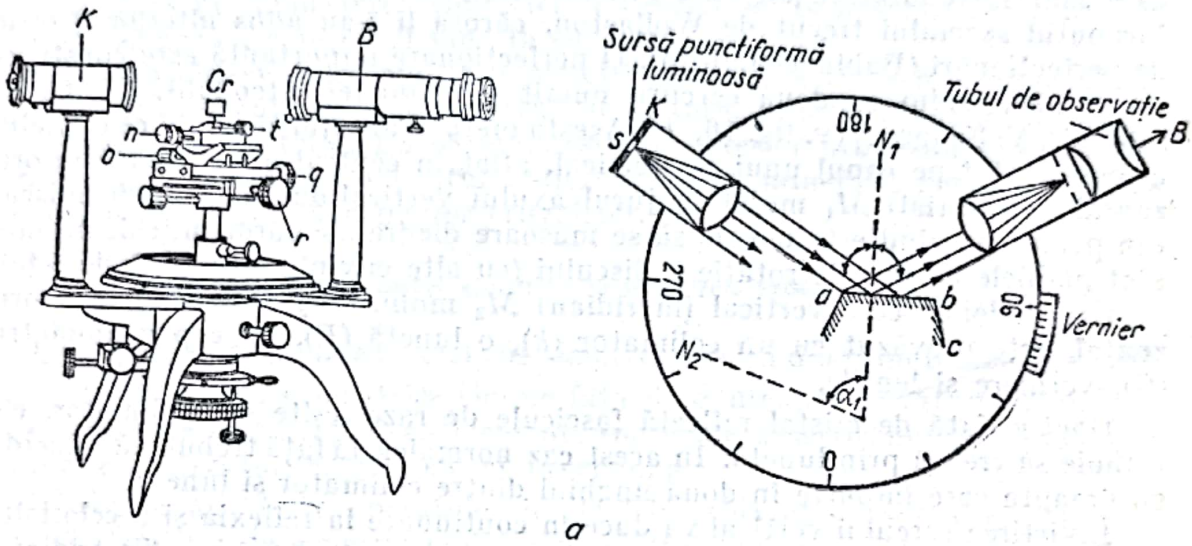


Fig. 15. Măsurarea unghiurilor unui cristal cu goniometru de aplicație.

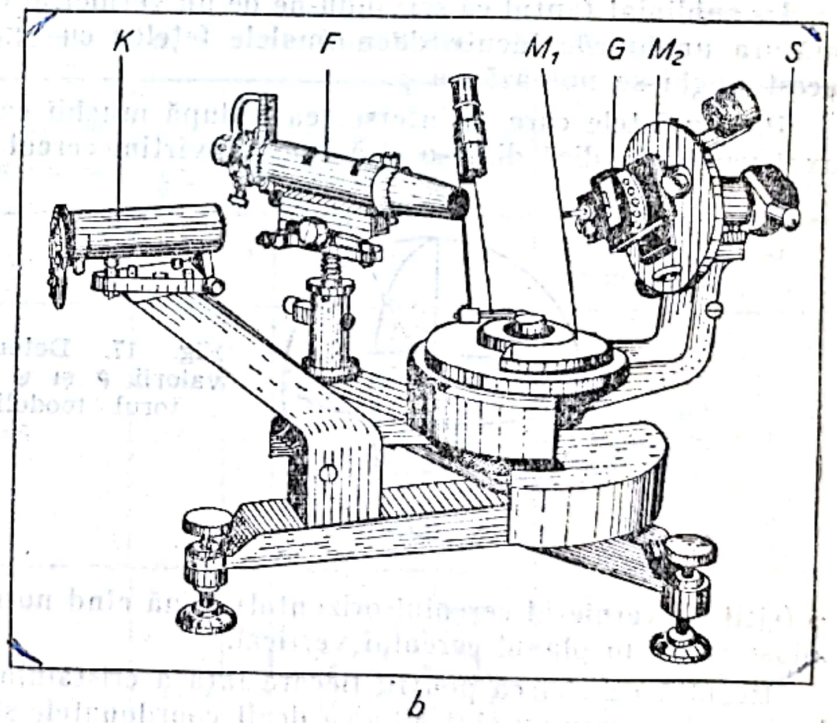
cristalele trebuie să prezinte fețe perfect plane și mai ales să prezinte o reflexie perfectă. Aceasta pentru a face ca un fascicul de radiații luminoase, căzînd succesiv pe fețele sale, să fie reflectat după direcții al căror unghi să poată fi măsurat printr-o operație de rotire. Rotirea este efectuată cu un disc gradat (fig. 16, *a*) fixat de axul vertical al aparatului, în capul căruia se găsește așezat cristalul.

În principiu goniometrele de reflexie permit montarea cristalului în așa fel încît muchia diedrului ce urmează a fi măsurat să se așeze paralel cu axa de rotație a discului gradat. Să considerăm măsurarea unui unghi diedru, de

exemplu unghiul diedru dintre feţele *ab* şi *bc* din fig. 16, *a*. Pentru aceasta lăsăm să cadă pe faţa *ab* a cristalului un fascicul de radiaţii luminoase paralele, provenit de la o sursă punctiformă luminoasă. Faţa de cristal *ab* va reflecta fasciculul de radiaţii în direcţia *B*. Rotind discul gradat, implicit se va roti şi cristalul, iar raza reflectată de faţa *ab* în direcţia *B* se va deplasa şi ea. Cu încetul faţa *bc* va ocupa poziţia de reflexie. Citind direct pe discul gradat,



a



b

Fig. 16. Goniometre de reflexie:
a — cu un cerc; *b* — cu două cercuri (teodolit).

cu ajutorul vernierului unghiul cu care s-a învîrtit cristalul, constatăm că acesta va reprezenta tocmai suplimentul unghiului făcut de feţele *ab* şi *bc*. Continuînd învîrtirea discului gradat şi implicit a cristalului, toate feţele

paralele cu axa de rotire vor ajunge în poziţii de reflexie, permiţînd astfel determinarea unghiurilor dintre toate acestea.

Pentru feţele care se intersectează după muchii paralele cu alte direcţii, se va proceda la o nouă aranjare a cristalului în axa aparatului exact în aceleaşi condiţii ca şi mai înainte.

Pe acest principiu s-au construit o serie de goniometre de reflexie, dintre care mai întrebuinţate au fost goniometrele cu cerc vertical, inventate la începutul secolului trecut de Wollaston, cărora li s-au adus ulterior o serie de perfecţionări (Babinet-Mallard). O perfecţionare importantă este construcţia goniometrului cu două cercuri, numit şi goniometru-teodolit. (V. Goldschmidt, V. Fedorov) (v. fig. 16, *b*). Acesta oferă avantajul că odată ce cristalul a fost ajustat pe capul unui ax vertical, aflat în centrul unui prim cerc orizontal (ecuatorial) M_1 mobil în jurul axului vertical nu mai trebuie mişcat din poziţia sa cînd este nevoie să se măsoare diedre ale căror muchii nu mai sînt paralele cu axa de rotaţie a discului (cu alte cuvinte altă zonă de feţe).

Un al doilea cerc vertical (meridian) M_2 mobil în jurul axului său orizontal, este prevăzut cu un colimator (*k*), o lunetă (*F*), un cap goniometru (*G*), verniere şi lentile.

Dacă o faţă de cristal reflectă fascicule de raze ieşite din colimator, ele trebuie să treacă prin lunetă. În acest caz normalele la faţă trebuie să coincidă cu dreapta care împarte în două unghiul dintre colimator şi lunetă.

Învîrtirea cercului vertical va duce în continuare la reflexia şi a celorlalte feţe ale căror normale sînt situate în acest plan vertical (în acest meridian).

De subliniat faptul că servindu-ne de un vernier al cercului verticai putem măsura unghiurile făcute de normalele feţelor cu axa verticală. De obicei acest unghi se notează cu ρ.

Pentru feţele care se intersectează după muchii care nu sînt paralele cu axul vertical (adică dintr-o altă zonă) învîrtim cercul orizontal cu un unghi

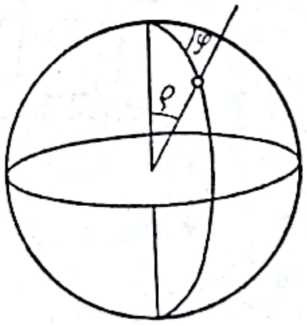


Fig. 17. Determinarea valorii ρ şi φ cu ajutorul teodolitului.

φ (citit pe vernierul cercului orizontal), pînă cînd normalele acestor feţe sînt aduse şi ele în planul cercului vertical.

Rezultă de aici că pentru fiecare faţă a cristalului se pot determina valorile ρ şi φ, care nu sînt altceva decît coordonatele sferice ale polilor feţelor de cristal.

Dacă acum ne servim de o sferă şi ne imaginăm cristalul amplasat în mijlocul ei (fig. 17) putem să proiectăm cristalul prin introducerea celor două

Scanned with OKEN Scanner

valori ρ şi φ în proiecţie stereografică. Proiecţia ne permite să determinăm grafic unghiurile diedre. Prin calcule de trigonometrie sferică acestea pot fi determinate direct din valorile ρ şi φ.

1.3.2. *Legea simetriei cristalelor*

S-a ajuns la cunoaşterea simetriei cristalelor de la observarea obiectelor şi fenomenelor cu care omul vine în contact.

La scara observaţiilor obişnuite simetria se manifestă ca o aranjare regulată a unor elemente care delimitează substanţa, aparţinînd regnurilor animal, vegetal şi cristalin. Ea se manifestă la exterior printr-un efect estetic care impresionează plăcut simţul optic. În lumea minerală, simetria rezultă din dispoziţia regulată a feţelor cristalelor.

1.3.2.1. Operaţii de transformări simetrice la poliedrele cristaline

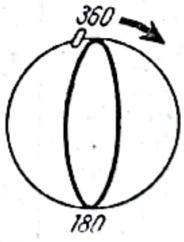
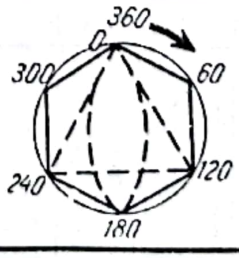
La poliedrele cristaline efectele de simetrie rezultă din următoarele operaţii:

— transformări geometrice simple faţă de o dreaptă (axă), un plan sau un punct, care sînt propriu-zis elemente simple de simetrie, implicînd operaţii simple respectiv rotire, reflexie şi inversiune;

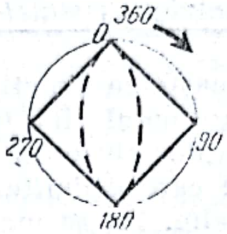
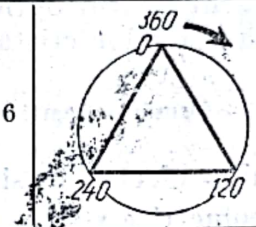
— combinaţii între operaţiile simple (elementare) de simetrie, din care rezultă elemente de simetrie mai complexe (tabelul 1).

Tabelul 1

Operaţii şi elemente de simetrie la poliedrele cristaline

		Operaţii de transformare	Elemente de simetrie simple sau complexe	Simbol literal	Simbol numeric	Simbol grafic cu unghiurile după care apare transformarea simetrică	Denumire
Transformări simple — Simetrie simplă	1	Rotire de: $1\times360°=360°$	Axă	A^1	1		Axă: unitară sau monogonală
		$2\times180°=360°$	Axă	A^2	2		Axă binară sau digonală sau digiră
		$3\times120°=360°$ $120+120+120$	Axă	A^3	3		Axa ternară sau trigonală sau trigiră

Scanned with OKEN Scanner

		Operații de transformare	Elemente de simetrie simple sau complexe	Simbol literal	Simbol numeric	Simbol grafic cu unghiurile după care apare transformarea simetrică	Denumire
Transformări simple — Simetrie simplă	1	$4\times90=360°$ $90+90+90+90$	Axă	A^4	4		Axă cuaternară sau tetragonală sau tetragiră
	1	$6\times60=360°$ $60+60+60+$ $+60+60+60$	Axă	A^6	6		Axă șenară sau hexagonală sau hexagiră
	2	Refexie	Plan	P sau m			
	3	Inversiune	Centru	C			
Transformări complexe — Simetrie complexă	1	Rotire cu Reflexie	$A^2+P=\bar{A}^2=C$ $A^3+P=\bar{A}^3$ $A^4+P=\bar{A}^4=A^2$ $A^6+P=\bar{A}^6=A^3+C$	$\bar{A}^2$ $\bar{A}^3$ $\bar{A}^4$ $\bar{A}^6$	$\bar{2}$ $\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{6}$		Digiroidă Trigiroidă Tetragiroidă Hexagiroidă
	2	Rotire cu Inversiune	$Ai_1=C=\bar{A}^2$ $Ai_2=P$ $Ai_3=A^3+C=\bar{A}^6$ $Ai_4=A^2=\bar{A}^4$ (Nu totdeauna) $Ai_6=A^3+P=A^3$ (P nu este plan de simetrie)	Ai_1 Ai_2 Ai_3 Ai_4 Ai_6		Ai_1=Axă de inversiune de ord. 1 Ai_2=Axă „ „ „ „ 2 Ai_3=Axă „ „ „ „ 3 Ai_4=Axă „ „ „ „ 4 Ai_6=Axă „ „ „ „ 6	
	3	Reflexie cu Inversiune	A^2+P Nu conduce la elemente noi de transformare				

Operaţii şi elemente simple de simetrie. Operaţiile simple de simetrie sînt: rotirea, reflexia (oglindirea) şi inversiunea.

Rotirea. Această operaţie transformă o poziţie „iniţială" a unui poliedru cristalin în ea însăşi, prin rotire cu un unghi φ în jurul unei axe de simetrie.

Întrucît noua poziţie este identică cu poziţia iniţială, repetarea rotirii cu acelaşi unghi φ aduce poliedrul într-o altă poziţie, identică, şi de aici repetabilă mai departe, încît după $n\varphi$ rotiri$=n\frac{360^\circ}{n}=360^\circ$ se ajunge din nou la poziţia iniţială.

Dreapta în jurul căreia are loc rotirea poliedrului este o axă de simetrie de ordinul n şi se notează cu A^n $\left(n \text{ fiind un număr întreg iar } \varphi=\frac{360^\circ}{n}\right)$. Poliedrul cristalin posedă, prin urmare, în mod necesar o serie de puncte care prin efectul rotaţiei se substituie unele pe altele, pînă cînd în cele din urmă un ultim punct este adus la coincidenţă cu primul. De aceea şi n trebuie să fie un număr întreg.

Rotirea cu un unghi φ trebuie să aducă cristalul într-o poziţie identică cu poziţia iniţială; astfel o axă de simetrie repetă fiecare element geometric al cristalului (faţă, muchie sau colţ), fiind în acelaşi timp element de simetrie pentru fiecare proprietate fizică.

Dacă o axă de simetrie, printr-un fenomen oarecare, este transformată în ea însăşi, în aşa fel că un sens al său (de exemplu cel pozitiv) să treacă în celălalt sens (de exemplu în cel negativ) atunci axa se numeşte *bipolară* (fig. 18, *a*). Dacă acesta nu este cazul atunci, axa se numeşte simplu *polară* (fig. 18, *b*). Trebuie remarcat însă că din punct de vedere fizic, în cazul axei bipolare, ambele sensuri sînt echivalente, iar în cazul axei polare sensurile sînt neechivalente.

Unele fenomene fizice, cum sînt de exemplu piro- şi piezo- electricitatea, se fac bine remarcate numai la poliedrele cristaline cu axe polare, de exemplu la turmalină (fig. 18, *b*).

La poliedrele cristaline n nu poate avea decît valorile 1, 2, 3, 4 şi 6, deoarece axe cu $n=5$ sau $n>6$ sînt incompatibile cu structura reticulară.

Se cunosc, în schimb, animale şi flori ce posedă o axă de simetrie de gradul 5 precum şi unele din cele 5 solide platonice (fig. 19), cum sînt dodecaedrul pentagonal (matematic) şi icosaedrul.

Aşadar poliedrele cristaline nu au decît axele A^2, A^3, A^4 şi A^6 (vezi şi tabelul 1).

Poliedrele cristaline pot să aibă mai multe axe de acelaşi ordin (fig. 20, *a*) sau axe de diferite ordine (fig. 20, *b*).

Remarcăm că ordinul n al axei de simetrie este pus în evidenţă totdeauna de o asociaţie de n elemente identice grupate în jurul său. De exemplu, la cub axa de ordinul patru trece prin centrul feţei de cub şi este înconjurată de 4 muchii prin care trec cele 4 axe binare şi de 4 axe ternare, care ies prin cele 4 colţuri ale cubului (fig. 20, *b*).

Reflexia. Această operaţie transformă, cu ajutorul unui plan P, un punct M al poliedrului cristalin într-un alt punct M', cu condiţia ca dreapta MM' (fig. 21) care uneşte cele două puncte să fie perpendiculară pe planul P, iar punctele M şi M' să fie egal depărtate de plan. Planul P se numeşte *plan de*

Scanned with OKEN Scanner

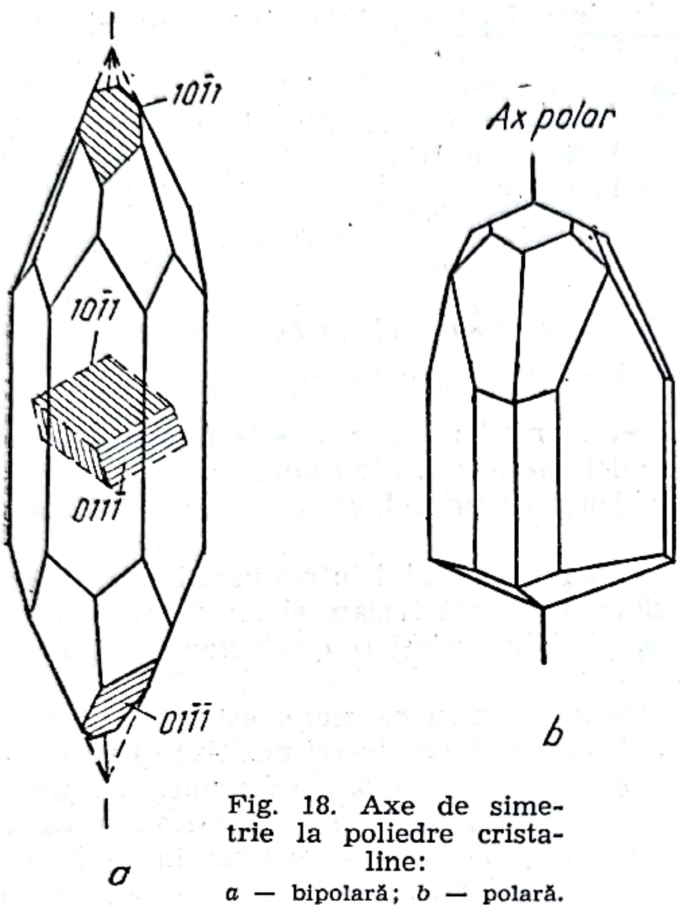


Fig. 18. Axe de simetrie la poliedre cristaline:
a — bipolară; *b* — polară.

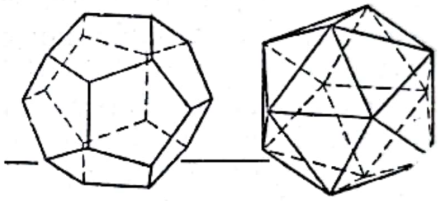


Fig. 19. Poliedre platonice: dodecaedrul pentagonal (matematic) și icosaedrul.

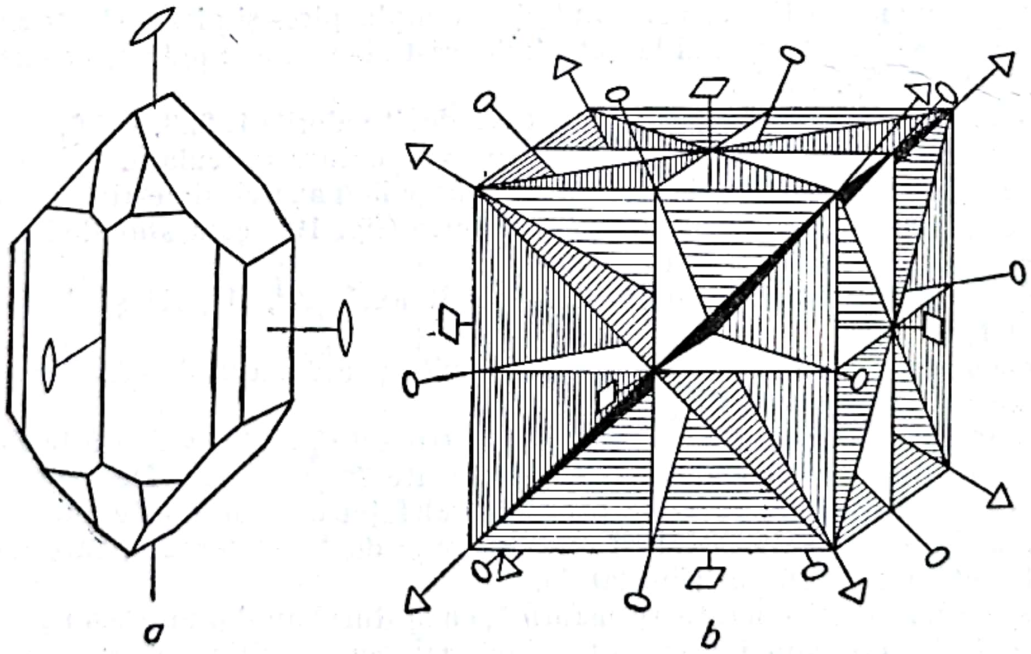


Fig. 20. Poliedre cristaline cu mai multe axe:
a — cu 3 axe de același ordin (A^2); *b* — cu axe de ordine diferite (A^2 — semnul în formă de elipsă, A^3 —triunghi, A^4 — pătrat).

Scanned with OKEN Scanner

simetrie. Punctul M' este, prin reflexie, simetricul lui M în raport cu planul P. Rezultă că orice punct al planului P este reflexul său, deci propriul său simetric în raport cu planul P. Simetria de plan P lasă după cum se vede acest plan invariabil. Acest plan face ca cele două părţi ale cristalului secţionate de planul de simetrie să corespundă prin reflexie. Se obişnuieşte ca atunci cînd planul de simetrie se găseşte perpendicular pe o axă de simetrie A^n în care $n=4$ sau 6 să se dea planului simbolul π. În toate celelalte cazuri se convine a se nota planurile de simetrie cu litera P.

Este bine să se observe că la un poliedru cristalin existenţa unui plan de simetrie se face simţită numai atunci cînd fiecare element geometric al cristalului — faţă, muchie, colţ — este transformat în alt element geometric (faţă, muchie, colţ) perfect simetric cu cele dintîi.

Inversiunea. În cristalul din fig. 22, prin operaţia de inversiune, punctului M al suprafeţei cristalului îi corespunde un punct M' tot pe suprafaţa cristalului, astfel încît punctele M, C, M' să fie coliniare iar segmentul de dreaptă $MC=CM'$. Punctul C se numeşte *centrul de simetrie* al cristalului iar M' simetricul punctului M în raport cu punctul C.

Într-un plan P care trece prin punctul C, simetricele punctelor planului P se găsesc în planul P; de exemplu, punctul A în raport cu centrul C se găseşte în acelaşi plan în punctul A'.

Rezultă că la fiecare faţă a cristalului trebuie să se găsească în acest caz o faţă invers paralelă şi reciproc, dacă la fiecare faţă a cristalului se găseşte o faţă invers paralelă, cristalul are centru de simetrie (de inversiune).

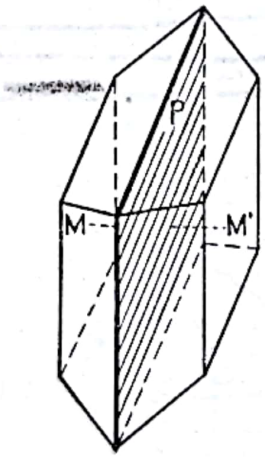


Fig. 21. Plan de simetrie la cristalul de gips.

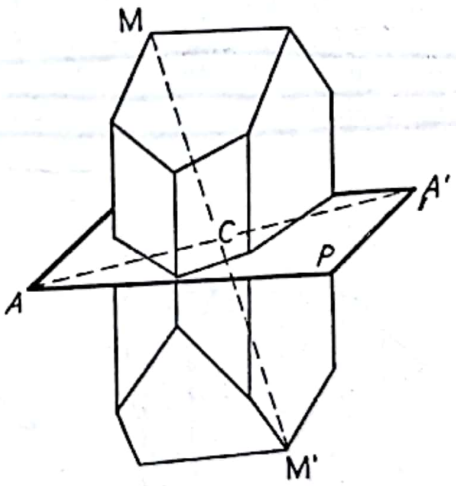


Fig. 22. Centrul de simetrie la cristalul de feldspat.

Punctul C, centrul de simetrie a cristalului, transformă prin inversiune fiecare faţă, muchie sau colţ ale poliedrului cristalin în alte elemente — faţă, muchie sau colţ — ale aceluiaşi poliedru.

Din discutarea operaţiilor simple de simetrie se desprind cîteva observaţii importante şi anume:

Scanned with OKEN Scanner

— Un poliedru cristalin poate avea mai multe axe și plane de simetrie, dar cel mult un centru de simetrie.

— Dacă rotația face astfel ca elementele geometrice ale poliedrului cristalin să fie superpozabile, adică transformabile unul într-altul printr-o mișcare de rotație sau prin translație, atunci reflexia și inversiunea produc imagini care nu pot fi suprapuse prin nici o mișcare de rotație sau translație.

— Obiectul și imaginea se comportă în aceste cazuri ca mîna stîngă față de cea dreaptă și sînt denumite *enantiomorfe*.

Operații și elemente complexe de simetrie. Operațiile complexe de simetrie sînt: rotirea asociată cu reflexia, rotirea asociată cu inversiunea și reflexia asociată cu inversiunea.

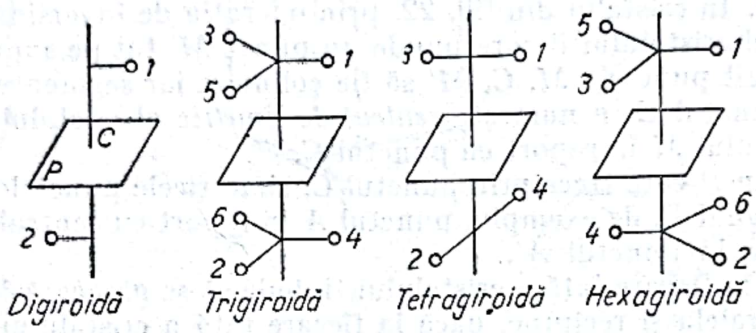


Fig. 23. Axe de simetrie complexă: digiroidă, trigiroidă, tetragiroidă și hexagiroidă.

Rotirea asociată cu reflexia. Dacă se fac în același timp o rotire în jurul unei axe și o reflexie față da planul perpendicular pe această axă, rezultă un nou element de simetrie numit *axă de simetrie complexă*, sau giroidă (notată $\bar{A}^n$).

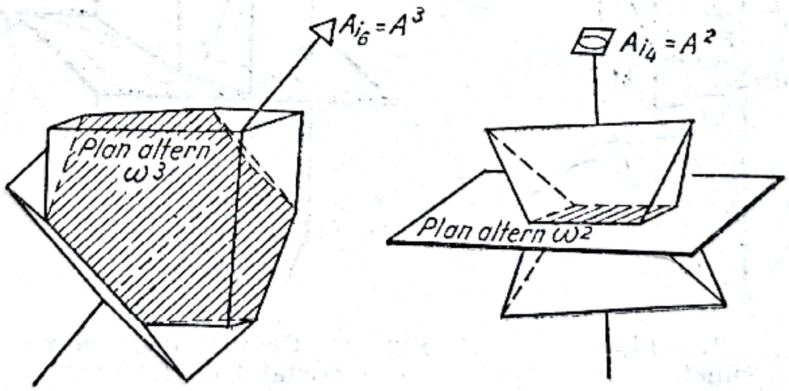


Fig. 24. Plane de simetrie alterne, ω^3 și ω^2.

Se disting giroide de următoarele ordine (fig. 23 și tabelul 1):

— giroida de ordinul doi ($\bar{A}^2$) numită și *digiroidă*. Ea este echivalentă cu inversiunea, deci $\bar{A}^2=C_i$.

— giroida de ordinul trei ($\bar{A}^3$), numită *trigiroidă*, corespunde cu transformarea dată de axa ternară și reflexia pe un plan perpendicular.

— giroida de ordinul patru ($\bar{A}^4$), numită *tetragiroidă*. Ea corespunde transformării combinate a axei tetragonale cu reflexia pe un plan perpendicular. Este în același timp și o digiră.

— giroida de ordinul șase ($\bar{A}^6$), denumită *hexagiroidă*, are ca efect corespondența realizată prin hexagiră și reflexie.

— Hexagiroida este echivalentă asociației trigirei cu inversiunea.

Adesea operațiunile de simetrie ale hexagiroidei și tetragiroidei se echivalează cu ceea ce se numesc „plane de simetrie alternă". Acesta se notează cu ω^3 respectiv ω^2 (fig. 24).

Rotirea asociată cu inversiunea duce la elementele de simetrie deja cunoscute (vezi și tabelul 1).

Reflexia simultană cu inversiunea nu aduce o transformare simetrică nouă. Ea este echivalentă cu o operație de rotire în jurul unei axe de gradul doi perpendiculară pe un plan de simetrie.

1.3.2.2. Deducerea prin reflexie a elementelor de simetrie posibile la poliedrele cristaline și la structurile lor interne

Elementele de transformări geometrice care aparțin formelor exterioare ale poliedrelor cristaline, de la cele mai simple pînă la cele mai complexe, cît și cele care se referă în mod exclusiv numai la structurile interne se pot deduce fie pe cale matematică, fie printr-o operație de reflexie.

În cristalografie se folosesc de obicei patru operații de reflexie:

1. Reflexia față de un plan, care conduce la simetria de plan (P), atît a formei exterioare a unui poliedru cristalin cît și a structurii lui interne (fig. 25).

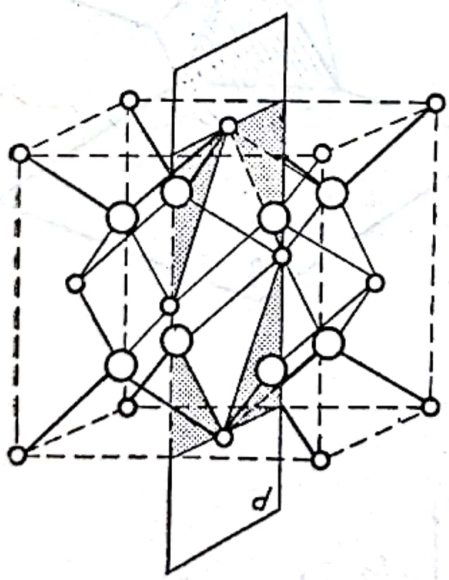


Fig. 25. Planul de simetrie P al poliedrului cristalin și al structurii interne.

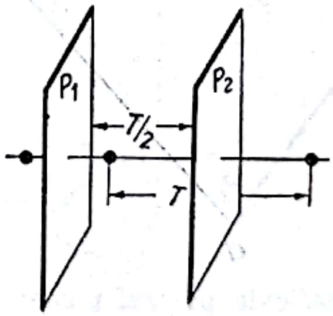


Fig. 26. Reflexia pe două plane paralele.

2. Reflexia față de două plane paralele. Produsul a două simetrii în raport cu două plane paralele P_1 și P_2 este echivalent cu o translație, al cărei vector are direcția normală la plane și modulul egal cu dublul distanței dintre plane. Operația este posibilă numai la structurile interne cristaline constituite din șiruri infinite de particule (fig. 26).

Scanned with OKEN Scanner

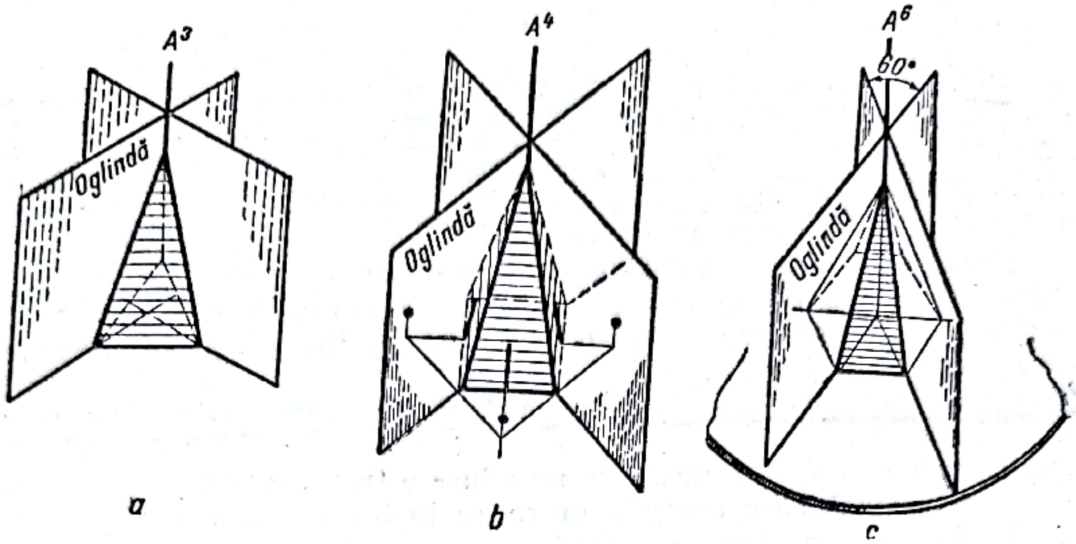


Fig. 27. Reflexia față de două plane ce se intersectează. Se obțin axele A^3, A^4, A^6.

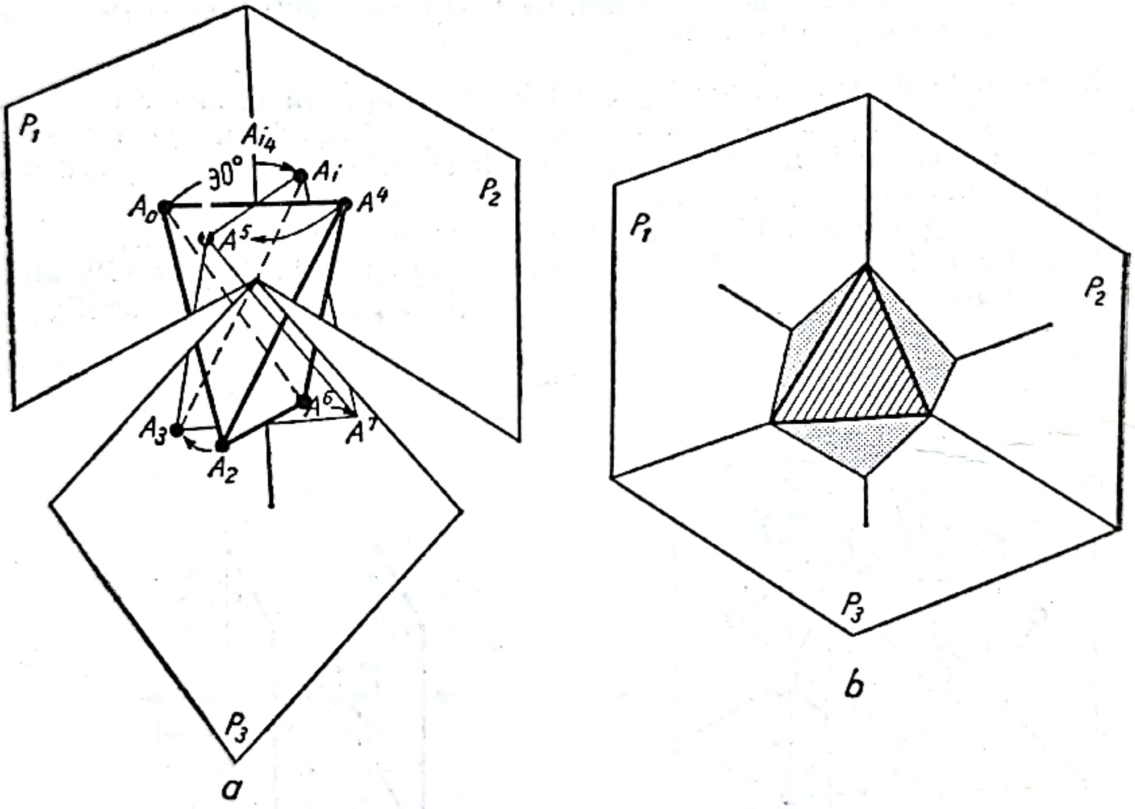
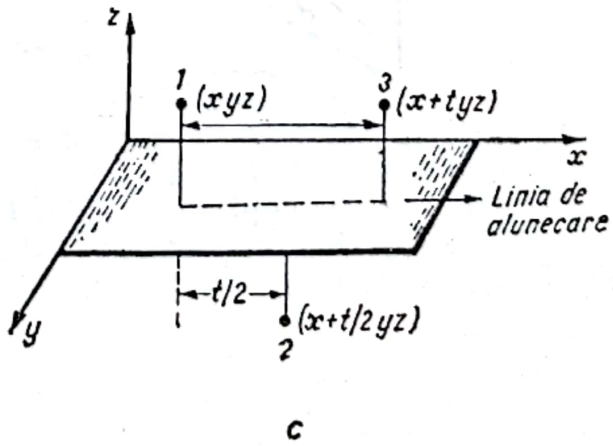


Fig. 28. Reflexia pe trei plane:
a — plane care se intersectează într-un punct; *b* — plane reciproc perpendiculare; *c* — plane care nu se intersectează într-un același punct.



3. Reflexia față de două plane ce se intersectează. Produsul a două simetrii în raport cu două plane P_1 și P_2 concurente este echivalent cu o rotație a cărei axă (A) este dreapta comună a celor două plane și al cărei unghi de rotație este dublul unghiului celor două plane. La poliedrele cristaline nu se pot obține însă decît A^3, A^4 și A^6 (fig. 27).

4. Reflexia față de trei plane. Se deosebesc trei cazuri:

— cînd cele trei plane nu sînt reciproc perpendiculare dar se intersectează într-un punct, efectul corespunde cu acțiunea unei axe de inversiune „A_i“ (fig. 28, *a*);

— cînd cele trei plane intersectîndu-se într-un punct sînt reciproc perpendiculare, efectul acestora corespunde cu acțiunea unui centru de inversiune C (fig. 28, *b*), iar intersecțiile lor sînt axe de simetrie ale poliedrului;

— cînd cele trei plane nu se intersectează într-un același punct, efectul lor combinat conduce la planul de reflexie cu alunecare propriu simetriei structurii interne a cristalului (fig. 28, *c*).

5. Reflexia față de patru plane. Operația este identică cu o rotire urmată simultan de o translație paralelă cu axa, adică cu axa elicoidală care este posibilă numai la structurile interne (fig. 29, *a*). La poliedrele cristaline, care sînt corpuri finite, nu sînt posibile decît axele simple de simetrie A^2, A^3, A^4 și A^6, axele de inversiunea (giroide) $A_{i4}=A^2=A^4$ și $A_{i6}=A^2+PA^3$, planele de simetrie P, și centrul de inversiune C cu operațiunile de transformare respective (rotire, reflexie și inversiune).

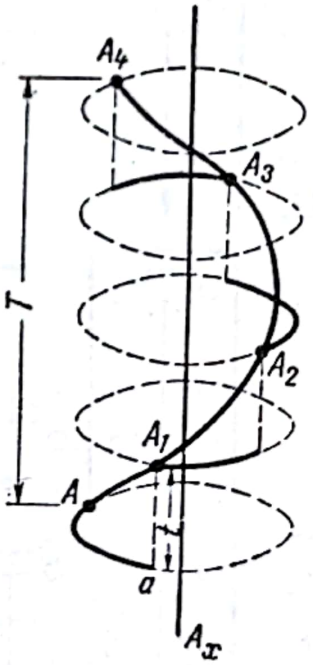


Fig. 29:
a. Axa elicoidală cu parametrul T de translație.

La structurile interne ale cristalelor, care pot fi considerate sisteme infinite, pe lîngă elementele și operațiile de simetrie ale poliedrelor cristaline, sînt posibile și alte transformări determinate de translații, de planele de reflexie cu alunecare (translație) și de axele elicoidale (elicogire), evident de același ordin ca și axele simple, comportînd însă sensul de rotație stîng sau drept (fig. 29, *b*).

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2.3. Compunerea elementelor de simetrie

Poliedrele cristaline posedă o simetrie determinată fie numai de unele din elementele menţionate, fie de o combinaţie a acestora. Asociaţiile posibile între elementele de simetrie sînt dictate de o serie de teoreme, care permit matematic să se ajungă la formulele de simetrie posibile ale poliedrelor cristaline.

Simetria este proprietatea cea mai evidentă a cristalelor şi de aceea s-a căutat, încă din secolul trecut, ca pe baza asociaţiilor de transformări geometrice să se realizeze clasificarea cristalelor. S-a urmărit, cu alte cuvinte,

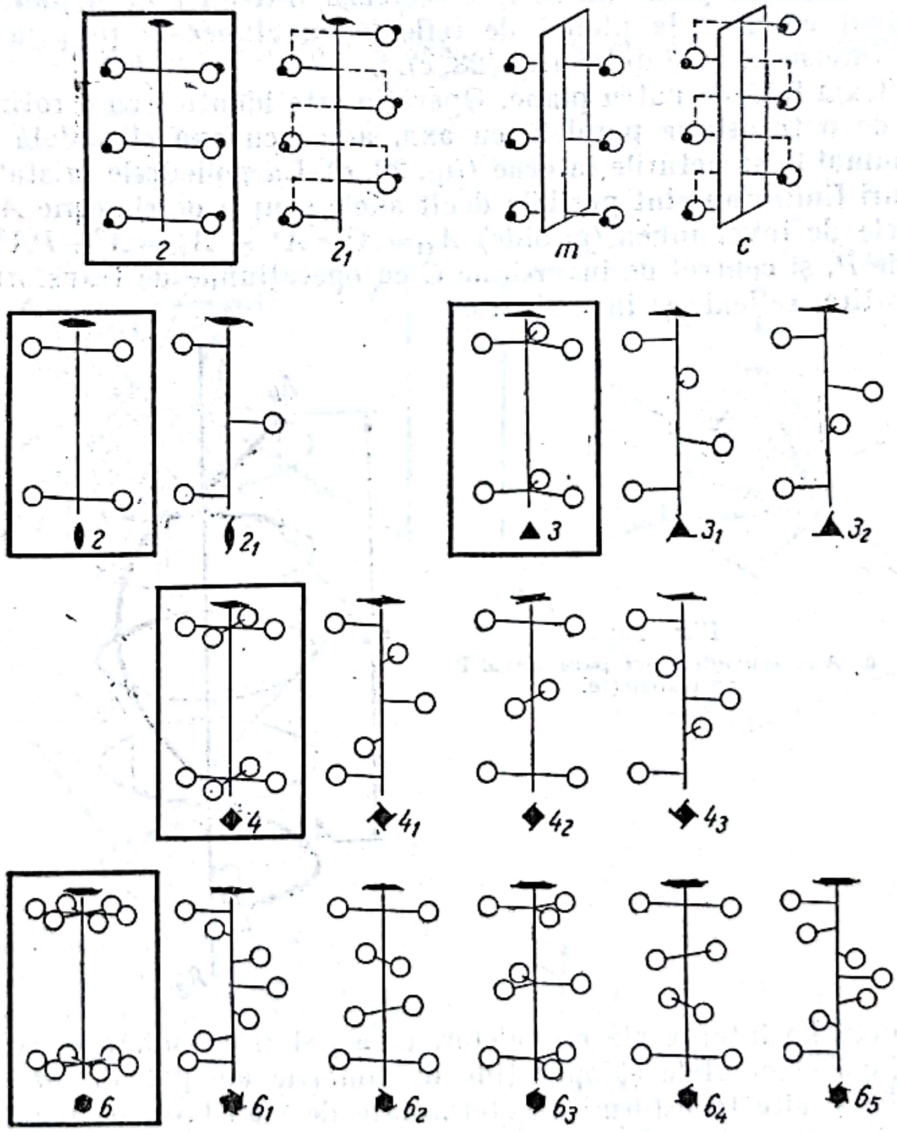


Fig. 29:
b. Axe elicoidale (helicogire) de ordinele 2, 3, 4 şi 6 cu sens de rotaţie stînga spre dreapta.

să se stabilească, fără echivoc, toate posibilităţile de combinare a elementelor de simetrie ale aceluiaşi poliedru cristalin pe baza unor teoreme.

Teoreme şi consecinţe. Vom folosi în lucrarea de faţă numai teoremele absolut necesare pentru determinarea formulelor de simetrie ale poliedrelor cristaline.

Teorema I. Intersecţia a două plane de simetrie P_1 şi P_2 este totdeauna o axă de simetrie.

Teorema II. Prezenţa a două axe de simetrie concurente de acelaşi grad implică existenţa unei a treia axe, identică cu celelalte, ce trece prin intersecţia primelor două.

Teorema III. Dacă un poliedru cristalin admite un centru de inversiune C şi o axă de simetrie de ordinul A^{2n}, atunci el admite şi un plan de simetrie P care trece prin centrul de inversiune şi este perpendicular pe axa de simetrie.

Teorema IV. Dacă un poliedru cristalin admite un plan de simetrie P şi un centru de inversiune C, atunci el admite şi o axă de simetrie A^{2n} perpendiculară pe planul de simetrie.

Teorema V. Dacă un poliedru cristalin admite o axă de simetrie de ordinul A^{2n} şi un plan de simetrie P perpendicular pe axă, atunci el admite şi centrul de inversiune C prin care trece axa A^{2n} de simetrie.

Teoremele III, IV şi V pot fi exprimate astfel: existenţa a două din cele trei elemente de simetrie (A^{2n}, P, C) la un poliedru cristalin determină totdeauna prezenţa celui de-al treilea element de simetrie.

Din teoremele III, IV şi V rezultă următoarea consecinţă: în prezenţa centrului de inversiune suma axelor de ordin par este egală cu suma planelor de simetrie, adică $\Sigma A^{2n} = \Sigma P$. De exemplu, cubul posedă $3A^4 + 6A^2 = 9P$.

Teorema VI. Existenţa unei axe de simetrie de ordinul A^n perpendiculară pe o axă de ordinul doi determină existenţa a n axe de ordinul doi toate perpendiculare pe A^n. Exemplu: la poliedrul cristalin hexagonul $A^6 \perp A^2 \rightarrow 6A^2$, care posedă 6 axe binare de simetrie.

Teorema VII. Existenţa unui plan de simetrie care conţine o axă de simetrie de ordinul n determină prezenţa a n plane care trec de-a lungul acestei axe.

1.3.2.4. Direcţii unice şi direcţii simetric egale la poliedrele cristaline

La poliedrele cristaline se întîlnesc două feluri de direcţii, dependente de simetria geometrică: direcţii unice şi direcţii simetric egale.

Se numesc *direcţii unice* elementele axiale care nu se repetă în poliedrul cristalin. Aceste elemente se întîlnesc la poliedrele ale căror simetrii sînt reduse sau foarte mult reduse şi ale căror proprietăţi fizice pot fi reprezentate grafic prin razele vectoare ale unor elipsoizi cu trei axe neegale (fig. 30, *a*) sau la poliedrele cristaline ale căror simetrii sînt caracterizate prin o axă de simetrie principală de ordinul trei, patru sau şase (fig. 30, *b*) în coincidenţă cu direcţia unică, poliedre ale căror proprietăţi fizice pot fi reprezentate prin axele unui elipsoid de rotaţie.

Se numesc *direcţii simetric egale* elementele axiale care se repetă de mai multe ori. De exemplu la poliedrul cristalin al ortozei (fig. 31), care cristalizează în sistemul monoclinic, sînt direcţii unice numai cele prinse în unicul plan P

Scanned with OKEN Scanner

de simetrie al poliedrului şi axa A^2, singura axă de simetrie posibilă a poliedrului, perpendiculară pe acest plan. Celelalte direcţii sînt toate transformate în direcţii simetric egale, fie faţă de planul P prin oglindire (1 2 3/1′ 2′ 3′), fie faţă de axa A^2 (1 2 3/1″ 2″ 3″) prin rotire.

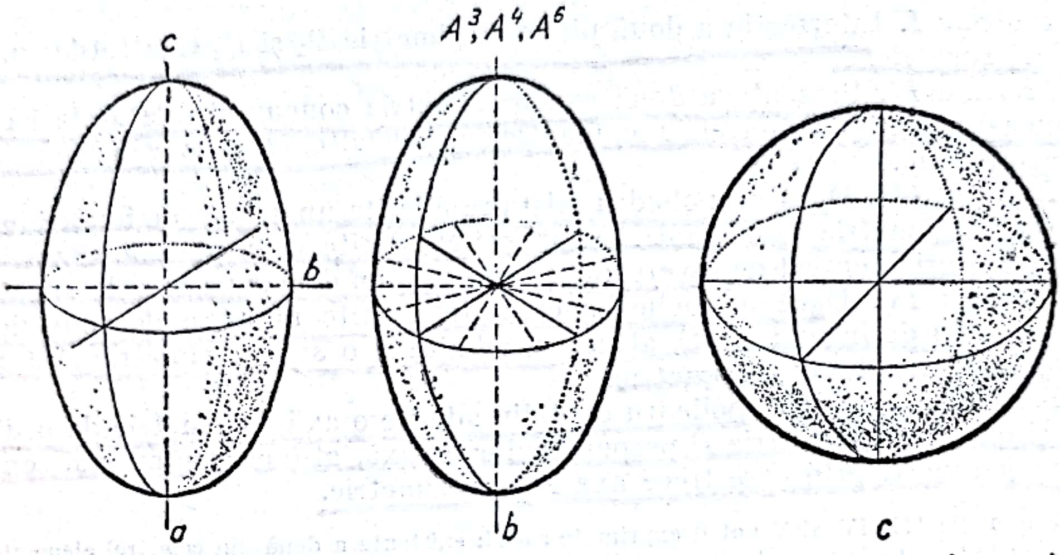


Fig. 30. Suprafeţele elipsoidale ale relaţiei dintre direcţiile unice şi proprietăţile fizice:
a — elipsoid cu 3 axe neegale; *b* — elipsoid de rotaţie cu o singură direcţie unică A^3, A^4, A^6; *c* — sferă fără nici o direcţie unică.

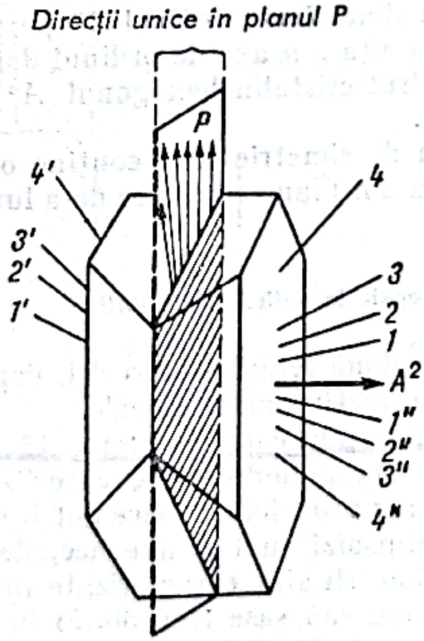


Fig. 31. Direcţiile unice în poliedrul cristalin al ortozei.

La cub (v. fig. 20, *b*) orice direcţie este transformată în direcţie simetric egală în acelaşi timp de toate elementele de simetrie ale poliedrului, în conformitate cu operaţiile de transformare ce le revin. Astfel, rotirea din 90 în 90°, operaţie ce revine unei axe de gradul patru, transformă orice element geo-

metric al cubului cît şi orice axă sau plan al său de 4 ori în el însuşi. Tot astfel se întîmplă cu axele de gradul trei şi cu cele de gradul doi. Reflexia sau oglindirea transformă bilateral, de asemenea, toate elementele geometrice sau de simetrie ale cubului în ele însele. Rezultă că poliedrul cristalin cu formă cubică, avînd o simetrie înaltă, nu posedă direcţii unice, ci numai direcţii simetric egale, iar proprietăţile sale fizice sînt aceleaşi în toate direcţiile (fig. 30 *c*).

Trebuie să remarcăm că poliedrele cristaline care nu conţin elemente de simetrie, sau care conţin numai centru de simetrie (sau de inversiune) au direcţii care nu pot fi simetric egale. Fiecare direcţie este o direcţie unică.

Mai rezultă că se întîlnesc poliedre cristaline care pot avea, în funcţie de asimetria sau simetria lor redusă, un număr variabil de direcţii unice. Astfel, atunci cînd poliedrul cristalin admite în simetria sa numai transformarea geometrică prin inversiune, el posedă o infinitate de direcţii unice. Cînd admite, însă, transformări simetrice datorită unor elemente de simetrie axiale care implică operaţii de rotire de un unghi $\alpha=180°$, 120°, 90° sau 60°, atunci numărul acestora poate să scadă pînă la valoarea unu.

Din aceste consideraţii se poate conchide că se stabilesc anumite raporturi între elementele şi operaţiile de transformări simetrice posibile la un poliedru cristalin şi poziţia în spaţiu a direcţiei unice. Aceste raporturi definesc şi condiţiile necesare unei direcţii pentru ca să fie unică şi să rămînă unică. Astfel, în prezenţa unui centru de inversiune al poliedrului cristalin (fig. 32),

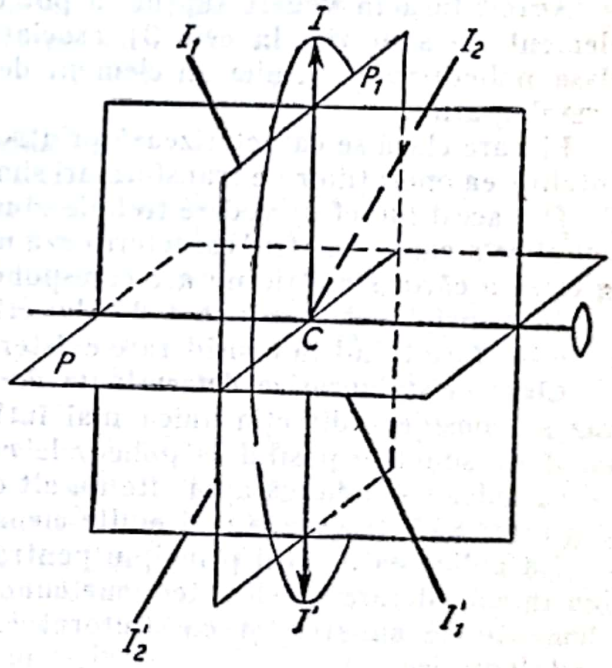


Fig. 32. Raporturile dintre operaţiile de simetrie şi direcţia unică.

direcţia *I-I'* este şi rămîne direcţie unică deoarece centrul *C*, care este aşezat la mijlocul direcţiei, transformă prin inversiune punctul *I* în punctul *I'* şi invers, încît dreapta *I-I'* suprapunîndu-se cu ea însăşi rămîne ca atare.

Faţă de planele de simetrie ale unui poliedru cristalin, direcţiile unice se menţin numai în cazul cînd sînt perpendiculare la planul *P* (fig. 32), în care

caz capătul I al direcției se suprapune prin reflexie peste I' și invers, sau cînd acestea sînt cuprinse într-un plan de simetrie P_1, deoarece în acest caz ea însăși coincide cu imaginea sa.

Nu sînt direcții unice acele direcții care sînt oblice la planul de simetrie (fig. 32), deoarece în acest caz prin reflexie direcțiile date apar simetric egale cu proiecțiile lor (în figură direcția $I_1I'_1$ este simetric egală cu direcția $I_2I'_2$ față de planul de simetrie P_1 al poliedrului).

Față de axele de simetrie ale unui poliedru cristalin sînt direcții unice numai acelea perpendiculare pe axele binare (fig. 32), deoarece aceste axe prin rotire cu 180° aduc capătul I al direcției la coincidență cu I' și invers: sînt direcții unice și acelea care coincid cu axele de simetrie de orice ordin (afară de sistemul cubic).

Direcțiile care au poziții înclinate față de o axă de simetrie A^n nu pot fi direcții unice, deoarece în acest caz ele conduc prin operația de rotire conform gradului axei la direcții simetric egale (în figură $I_2I'_1$ este repetată de 2 ori de axa A^2).

1.3.2.5. Clase cristalografice

Elementele de simetrie ale poliedrelor cristaline se asociază, conform unor teoreme matematic demonstrate, în 31 asociații posibile de elemente de simetrie (clase).

Avînd însă în vedere faptul că pot exista cristale care nu conțin nici un element de simetrie, la cele 31 asociații simetrice posibile se mai adaugă clasa poliedrelor fără nici un element de simetrie, totalizînd astfel 32 clase cristalografice.

Fiecare clasă se caracterizează printr-o formulă de simetrie care întrunește totalitatea operațiilor de transformări simetrice posibile la un grup de poliedre.

Din acest punct de vedere trebuie să menționăm că se întîlnesc clase cristalografice a căror simetrie caracterizează multe specii cristaline, dar se întîlnesc și clase a căror simetrie nu are corespondent în lumea minerală.

În principiu, determinarea claselor cristalografice sau a grupelor punctuale se poate face luînd în considerare existența sau absența direcțiilor unice*.

Clase cristalografice determinate de existența direcțiilor unice. În acest caz se consideră direcția unică mai întîi la coincidența cu un singur element axial de simetrie posibil la poliedrele cristaline. În continuare, aceleiași direcții unice i se adaugă apoi cîte un alt element de simetrie, pentru ca în cele din urmă să i se adauge mai multe elemente de transformări simetrice.

La aplicarea acestui principiu pentru deducerea claselor cristalografice se iau în considerare și cele 7 teoreme cunoscute deja, pe baza cărora se compun elemente de simetrie și cu ajutorul cărora se stabilesc formulele claselor cristalografice.

Pe baza existenței direcțiilor unice la poliedrele cristaline se determină 29 clase cristalografice, din care trebuie scăzute însă două clase din simetria unitară, care de fapt sînt echivalente cu alte două clase din simetria binară. Astfel, clasa A^2 din simetria unitară este echivalentă cu clasa A^2 din simetria

* Vezi *G. Mastacan* – Cristale, minerale și roci, 1967

Scanned with OKEN Scanner

binară, iar clasa A^2CP din simetria unitară este echivalentă cu clasa A^2CP din simetria binară.

În urma acestei scăderi, rămîn 27 clase cristalografice, toate avînd direcţii unice. (Una din aceste clase notată convenţional A^1 nu posedă nici un element de simetrie.)

Clase cristalografice determinate de absenţa direcţiilor unice. După cum s-a văzut, se întîlnesc poliedre cristaline care, fiind lipsite de direcţii unice, au numai direcţii simetric egale în raport cu elementele de simetrie ale poliedrului.

În deducerea acestor clase cristalografice, care aparţin sistemului cubic, se consideră iniţial tetraedrul cubic cu elementele sale de simetrie şi dacă se face uz (v. fig. 36, *a*) de teoremele cunoscute se ajunge la determinarea următoarelor cinci clase de simetrie:

Primitivă	Centrată	Planară	Axială	Plan axială
$3A^{2/4}\,4A^3$	$3A^{2/4}\,4A^3\,3PC$	$3A^{2/4}\,4A^3\,6P$	$3A^{2/4}\,4A^3\,6A^2$	$3A^{2/4}\,4A^3\,6A^2\,9PC$

Însumînd acum aceste 5 clase cu cele 26 clase care au rezultat pe baza prezenţei direcţiilor unice, se obţin cele 31 clase cristalografice, care corespund celor 31 feluri de combinaţii posibile ale elementelor de simetrie la poliedrele cristaline. La aceste 31 clase trebuie să mai adăugăm şi clasa fără nici un element de simetrie, notată convenţional cu A^1 în simetria unitară. Deci în total în cristalografie se cunosc 32 clase sau grupe punctuale.

1.3.2.6. Singonii (grupări de sisteme cristaline)

Singoniile se pot defini ca mari entităţi cristalografice care reunesc sisteme cristalografice. Ele se caracterizează prin unghiuri diedre $zoy=\alpha$; $zox=\beta$; $xoy=\gamma$ şi valori asemănătoare ale relaţiilor axiale*.

Singoniile grupează categorii de simetrie (inferioară, medie şi superioară) determinate de prezenţa cantitativă a direcţiilor unice. Ele întrunesc sisteme cristaline care se comportă optic asemănător, ca efect al acţiunii direcţiilor unice asupra substanţelor cristalizate.

Din acest punct de vedere se deosebesc 3 categorii de singonii (v. tabelul 2).

— Singonia inferioară, care se caracterizează prin valori variabile ale unghiurilor dintre axele cristalografice (de la toate unghiurile α, β, γ, diferite de 90° pînă la toate unghiurile egale cu 90°). Parametrii fundamentali ai singoniei sînt $a\neq b\neq c$. Posedă direcţii unice de la infinite (triclinic) pînă la trei (ortorombic). Nu are axe de simetrie mai mari decît gradul doi. Din aceste cauze are şi simetria cea mai redusă.

— Singonia medie, care se caracterizează prin valori de la 60 la 90° ale unghiurilor dintre axele cristalografice din planul orizontal. Axa principală este verticală pe planul axelor orizontale. Parametrii fundamentali sînt

* Prin relaţia axială se înţeleg valorile unghiulare α, β şi γ la care se mai adaugă şi valorile *a*: *b*: *c*.

Scanned with OKEN Scanner

$a : c$. Posedă o singură direcţie unică coincizînd cu o axă de simetrie mai mare decît gradul doi. Are prin urmare o simetrie mai ridicată.

— Singonia superioară, caracterizată prin valori ale unghiurilor dintre axele cristalografice egale cu 90° şi parametrii fundamentali $a=b=c$, deci $a : a : a$. Nu posedă direcţii unice. Prin faptul că are mai multe axe de simetrie mai mari decît gradul doi, singonia are şi cea mai ridicată simetrie.

Singoniile grupează la rîndul lor sistemele cristaline, iar sistemele grupează clasele cristalografice cu caractere comune (vezi tabelul 2).

1. **Singonia inferioară** cuprinde următoarele sisteme:

Sistemul triclinic (*asimetric*). Acesta grupează două clase cristalografice caracterizate: una prin prezenţa unui centru de inversiune, iar cealaltă prin absenţa oricărui element de simetrie. Sistemul posedă o infinitate de direcţii unice.

Unghiurile dintre axele cristalografice α, β, γ sînt toate diferite de 90° iar valorile parametrilor fundamentali $a \neq b \neq c$.

Sistemul monoclinic. Acesta grupează trei clase cristalografice: două cu o singură axă de simetrie de gradul doi şi una cu un singur plan de simetrie.

Sistemul posedă o serie de direcţii unice şi anume pe acelea care sînt prinse în singurul plan P de simetrie al sistemului şi pe aceea care coincide cu singura axă de simetrie A^2. Toate celelalte direcţii care trec prin stînga şi dreapta planului de simetrie sau în jurul axei de simetrie A^2 sînt direcţii simetrice egale. Unghiurile dintre axe cristalografice sînt egale cu 90° afară de unghiul $zox=\beta>90°$. Parametrii $a \neq b \neq c$.

Sistemul ortorombic (*rombic*). Acesta grupează trei clase cristalografice toate avînd cîte o axă de simetrie binară. Sistemul posedă trei direcţii unice care corespund cu cele $3A^2$. Unghiurile dintre axele cristalografice sînt toate egale cu 90°, iar parametrii $a \neq b \neq c$.

2. **Singonia medie** cuprinde următoarele sisteme:

Sistemul romboedric (*trigonal*). Acesta grupează cinci clase cristalografice, toate caracterizate prin prezenţa unei axe de simetrie A^3, care coincide cu singura direcţie unică din cristal. Sistemul are patru axe cristalografice. Trei dintre acestea ($OX : O\overline{U}$ şi OY) se află în planul orizontal şi fac între ele unghiuri de 60° (acestea coincid cu cele $3A^2$). A patra axă (OZ), perpendiculară la planul acestor axe, este axa de gradul trei şi în acelaşi timp direcţia unică a cristalului. Parametrii $a : a : a : c$.

Sistemul pătratic (*tetragonal*). Acesta grupează şapte clase cristalografice, toate caracterizate prin prezenţa unei axe de simetrie cuaternară A^4 sau A_{i4}. care coincide cu singura direcţie unică din cristal. Sistemul are trei axe cristalografice, din care două, OX şi OY, în planul orizontal formînd un unghi de 90° între ele (coincid cu $2A^2$), iar a treia OZ perpendiculară pe planul acestora (coincide cu A^4). Parametrii sînt $a=b \neq c$ deci raportul lor $a : c$.

Sistemul hexagonal. Acesta grupează şapte clase cristalografice, toate caracterizate prin prezenţa unei axe de simetrie de gradul 6 (A^6) sau A_{i6}, care coincide cu singura direcţie unică din cristal. Sistemul are, ca şi cel romboedric, trei axe cristalografice în planul orizontal OX, $O\overline{U}$ şi OY, care fac între ele unghiuri de 60° (coincid cu $3A^2$), iar a patra axă OZ este perpendiculară pe planul acestora, ca şi la sistemul romboedric, coincizînd cu A^6.

Scanned with OKEN Scanner

3. **Singonia superioară** cuprinde numai *sistemul cubic*, cu cinci clase cristalografice.

Toate clasele sale cristalografice au $4A^3$. Este lipsit complet de direcţii unice.

Sistemul are 3 axe cristalografice care fac între ele unghiuri de 90° (corespunzînd totdeauna cu $3A^4$ sau cu cele $3A^{2/4}$). Parametrii sînt: $a=b=c$, deci raportul lor este $a:a:a$.

Prin urmare, singonia superioară se confundă cu sistemul cubic, care are şi simetria cea mai înaltă, cuprinzînd cinci clase cristalografice.

Sisteme cristaline şi formule de simetrie ale claselor cristalografice. Notăm că de obicei caracterul comun al unui sistem este mai totdeauna dat de un element axial de simetrie, de exemplu: la sistemul cubic $4A^3$; la sistemul hexagonal A^6; la sistemul pătratic A^4 etc.

După cum marile entităţi cristalografice au primit denumirea de singonii, dată în funcţie de caracterele specifice ale unui grup de sisteme cristalografice, şi după cum sistemele au primit denumiri legate de formele geometrice care întrunesc atît structural cît şi morfologic o anumită simetrie generală, de obicei pentru forma prismatică a sistemului (de exemplu: cubul, prisma hexagonală, prisma pătratică etc.), tot aşa şi clasele cristalografice ale sistemelor cristaline care posedă acelaşi grad de simetrie, determinat de formule analoage, au primit denumiri similare.

— Clasele cristalografice care întrunesc totalitatea elementelor de simetrie posibile la formele uneia din clase poartă denumirea de *clase plan-axiale* (*holoedrice*). Acestea sînt în număr de şapte. Menţionăm însă că la sistemul triclinic, clasa care are toate elementele de simetrie posibile este clasa centrată.

— Clasele cristalografice la ale căror formule de simetrie este necesar să li se adauge unu sau două elemente de simetrie, pentru ca în conformitate cu teoremele cunoscute să se ajungă la clasele plan-axiale sau holoedrice ale sistemelor respective, poartă numele de *clase meriedrice*. Acestea sînt în număr de 25.

— Clasele cristalografice cărora este necesar să li se adauge doar cîte un element de simetrie independent pentru a se ajunge la clasele holoedrice se numesc *clase hemiedrice*. Formele generale ale claselor hemiedrice au un număr de feţe redus la jumătate faţă de al formelor holoedrice corespunzătoare.

— Clasele cristalografice cărora este necesar să li se adauge două elemente de simetrie independente în acelaşi scop se numesc *clase tetartoedrice*. Formele încadrate în clasele tetartoedrice au un număr de feţe egal cu 1/4 din numărul feţelor ce aparţin formelor holoedrice şi cu 1/2 din numărul feţelor ce aparţin formelor hemiedrice. Astfel dacă considerăm clasa primitivă (tetartoedrică) a sistemului cubic cu formula: $3A^{2/4}$* $4A^3$ . . . şi dacă acesteia îi adăugăm un centru de simetrie C, formula, conform teoremelor cunoscute, devine:

$$\begin{matrix} 3A^{2/4} & 4A^3 — \\ 3P & 4\omega^3 — \end{matrix} \; C$$

* Prin gradul axei scris sub forma 2/4 se înţelege axa de gradul 2 provenită din degradarea unei axe de gradul 4 şi se citeşte „doi fost patru".

Scanned with OKEN Scanner

proprie unei clase cristalografice hemiedrice de la sistemul cubic şi anume clasei centrate sau parahemiedrice.

Trebuie să menţionăm că la sistemul hexagonal mai există şi o altă clasă cristalografică, *ogdoedrică* ale cărei forme au 1/8 din numărul feţelor formei holoedrice.

Clasele hemiedrice se împart şi ele, la rîndul lor, astfel:

— clase *planare* (*antihemiedrice*) cînd în formulele lor de simetrie lipseşte centrul *C*;

— clase *centrate* (*parahemiedrice*) cînd formulele lor de simetrie au centrul *C*;

— clase *axiale* (*holoaxe*), cînd formulele lor de simetrie conţin toate axele de simetrie, ale clasei holoedrice.

Cristalografia mai întrebuinţează adesea şi denumiri ca: *hemimorfă* şi *enantiomorfă*.

Denumirea de formă *hemimorfă* se dă unor forme de cristale care sînt lipsite de planul principal perpendicular pe axa de simetrie. În această situaţie poliedrul apare cu aspecte diferite la ambele capete. Asemenea forme se întîlnesc la clasele planare sau cu simetrie antihemiedrică, cum ar fi de exemplu forma din fig. 33, care este o formă rombică avînd la un capăt al axei principale A^2 o piramidă, iar la celălalt capăt o faţă de bază a prismei rombice. Poliedrul este prin urmare lipsit de planul de simetrie perpendicular pe axa A^2. Forma aparţine clasei planare (antihemiedrice) de la sistemul rombic cu formula:

$$A^2 - 2P$$

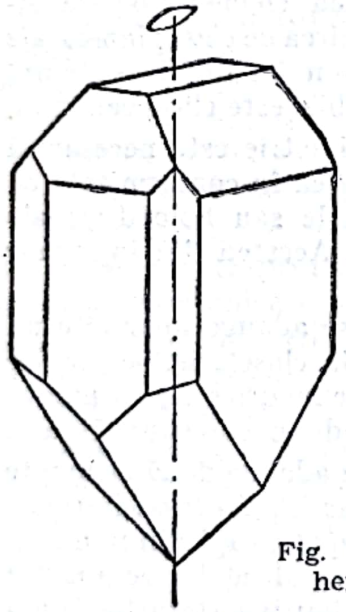


Fig. 33. Formă hemimorfă.

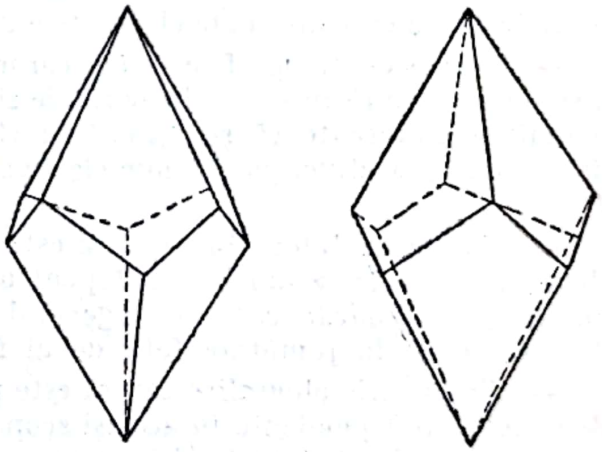


Fig. 34. Formă enantimorfă de cristal (trapezoedru tetragonal drept şi stîng).

Denumirea *enantiomorfă* se dă cristalelor care prin operaţia de reflexie nu se pot suprapune, adică ele apar unul faţă de celalalt ca un obiect faţă de imaginea sa în oglindă, cum ar fi de exemplu palma mîinii drepte faţă de palma mîinii stîngi (fig. 34).

Forme entiamorfe se întîlnesc în clasele holoaxe. Ca exemplu se menţionează forma care corespunde unei formule ce aparţine sistemului pătratic de tipul $A^4 \cdot 2A^2 \cdot 2A'^2$ (fig. 34).

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2.7. Formele poliedrelor cristaline

Cînd cristalele se dezvoltă nestingherit din soluţii iau naştere forme poliedrice cu un număr variat de feţe plane. După aspectul lor, poliedrele cristaline se împart în două grupe:

— poliedre formate din acelaşi tip de feţe şi simetric aşezate, denumite *forme simple*;

— poliedre formate din feţe diferite ca formă şi mărime, denumite *forme compuse*.

La poliedrele cristaline simple, feţele se deduc prin repetarea unei feţe date, cu ajutorul elementelor de simetrie cunoscute. Feţele unei forme simple sînt identice prin proprietăţile lor fizico-chimice, iar la cristalele ideal dezvoltate au aceeaşi mărime şi contur, deoarece ele se deduc prin repetarea uneia şi aceleiaşi feţe, în conformitate cu elementele de simetrie ale cristalului. Astfel octaedrul (v. fig. 28, *b*) se poate deduce uşor prin repetarea unei simple feţe cu formă de triunghi echilateral, în raport cu elementele de simetrie ale clasei holoedrice a sistemului cubic. Figura astfel obţinută întruneşte toate elementele de simetrie a clasei plan axiale (holoedrice) a sistemului cubic. Tot astfel se pot obţine şi alte forme simple.

La poliedrele cu forme compuse, nu toate feţele sînt legate între ele prin aceleaşi elemente de simetrie şi prin urmare ele pot fi diferite ca mărime, contur şi alte proprietăţi. Formele compuse rezultă întotdeauna prin asocierea a două sau mai multe forme simple.

Forma simplă ale cărei feţe au toate aceeaşi configuraţie şi ocupă întotdeauna o poziţie oblică în raport cu toate axele şi planele de simetrie ale clasei cristalografice respective se numeşte *formă simplă generală*. În fiecare clasă cristalografică există cîte o formă generală şi aceasta este poliedrul care are

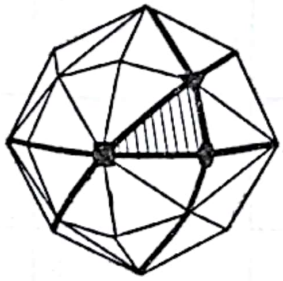


Fig. 35. Forma simplă generală a clasei holoedrice (plan-axiale) a sistemului cubic — hexakisoctaedrul.

cel mai mare număr de feţe din clasa respectivă. De exemplu la clasa holoedrică a sistemului cubic, forma simplă generală numită *hexakisoctaedru* are 48 feţe, toate triunghiuri scalene (fig. 35).

Formele simple ale singoniilor cristaline

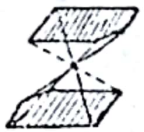
La singoniile inferioare se întîlnesc următoarele forme simple: *monoedrul* sau *pedionul*, care este o faţă singulară (vezi tabelul 2); *pinacoizi*, care sînt perechi de feţe paralele multiplicate de un centru de inversiune, de o axă de simetrie binară sau de un plan de simetrie paralel cu ea; *diedre* sau *dome*, care sînt alcătuite din două feţe înclinate şi simetrice faţă de un plan de simetrie;

Scanned with OKEN Scanner

Forme simple ale sistemelor cristalografice

Tabelul 2

I. *Sistemul triclinic*

Clasa	Elemente de simetrie	Notații simbolice		Forme simple	Proiecția stereografică	Denumirea formei	Exemple
		Schoenfliss	Hermann-Mauguin				
1	2	3	4	5	6	7	8
Primitivă (tetartoedrică, pedială)	—	C_1	1			monoedru, pedion	bicromat de potasiu
Centrată (parahemiedrică, pinacoidală)	— C	C_i	$\bar{1}$			pinacoizi	feldspați plagioclazi, disten etc.

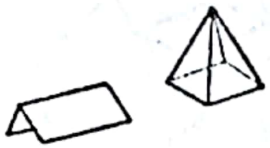
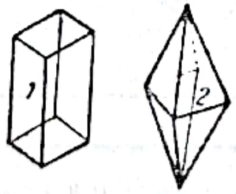
II. *Sistemul monoclinic*

Planară (antihemiedrică, domatică)	$\bar{P}$ —	C_s	m			diedre fără axe (dome)	sulfat de cupru

Scanned with OKEN Scanner

Axială (holoaxă, sfenoidică)	$\underline{A^2}$ —	C_2	2			diedre înclinate cu axa, hemiprisme, sfenoizi	acid tartric drept și stîng
Plan-axială (holoedrică, prismatică)	$\frac{A^2}{P}$ — C	C_{2h}	$2/m$			Prisme monoclinice din pinacoizi, bipiramide din combinarea hemibipiramidelor	gips, ortoză hornblendă, augit

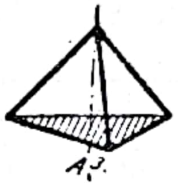
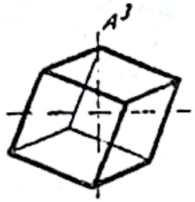
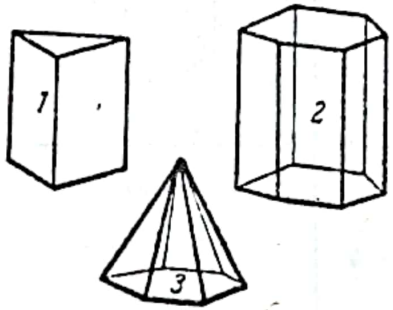
III. *Sistemul ortorombic (rombic)*

Planară (antihemiedrică, piramidală)	A^2 $-2P$ —	C_{2v}	mm			diedre, dome, piramide rombice	hemimorfit, struvit, prehnit
Axială (holoaxă, bisfenoidică)	$3A^2$ — —	D_2	222			tetraedre rombice stîng și drept, bisfenoizi	epsomit, sulf
Plan-axială (holoedrică bipiramidală)	$3A^2$ $3P$ C	D_{2h}	mmm			prisme rombice (1) bipiramide rombice (2)	tridimit, brookit

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2 (continuare)

IV. *Sistemul romboedric (trigonal)*

1	2	3	4	5	6	7	8
Primitivă (tetartoedrică, trigonal piramidală)	A^3 — —	C_3	3			piramidă trigonală	periodat de sodiu, gratonit
Centrată (parahemiedrică, trigonal romboedrică)	A^3 — —	C_{3i}	$\bar{3}$			romboedru	dioptaz, dolomit, ilmenit
Planară (antihemiedrică, ditrigonal piramidală)	A^3 $-3P$ —	C_{3v}	$3m$			prisme trigonale (1) ditrigonale (2) piramida ditrigonală (3)	pirargirit, millerit, turmalină

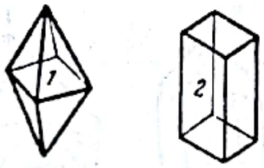
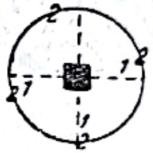
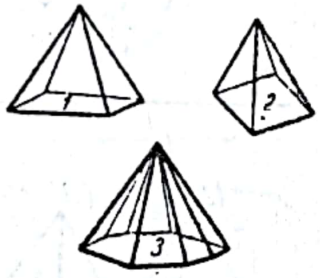
Scanned with OKEN Scanner

Axială (holoaxă, trigonal-trapezoedrică)	A^3 $3A^2$ — — —	D_3	32			trapezoedre trigonale stîng (1) drept (2)	cuarț, cinabru, telur, berlinit
Plan-axială (holoedrică, ditrigonal-scalenoedrică)	A^3 $3A^2$ — $3P$ C	D_{3d}	3 m			pinacoizi, romboedre (1), prisme sp. I hexagonale scalenoedre (2) bipiramide hexagonale (3)	brucit, calcit, giobertit, oligist, corindon, hematit, schabasit

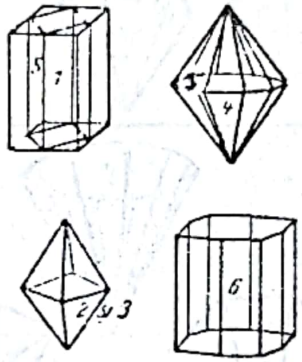
Scanned with OKEN Scanner

V. *Sistemul tetragonal (pătratic)*

Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
Primitivă (tetartoedrică tetragonal-piramidală)	A^4 — —	C_4	4			piramide tetragonale	wulfenit
Centrată (parahemiedrică, tetragonal bipiramidală)	A^4 P C	C_{4h}	$4/m$			bipiramide (1) prisme de specia III (2)	bragit, scheelit, bromfenol, fergusonit, scapolit
Pianară (antihemiedrică, ditetragonal-piramidală)	A^4 — — $4P$ —	C_{4v}	$4\ mm$			piramide tetragonale de specia I (1) și specia II (2). piramide ditetragonale	diaboleit
Axială (holoaxă, tetragonal-trapezoidală)	$A^4 4A^2$ — — —	D_4	422			trapezoedre (1) (drept și stîng)	maucherit, sulfat de stricnină, sulfat de nichel, fosgenit

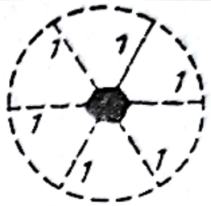
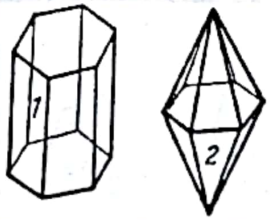
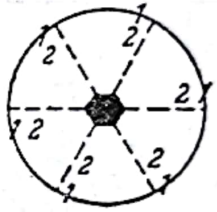
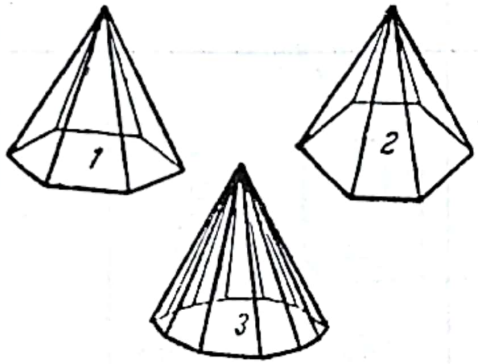
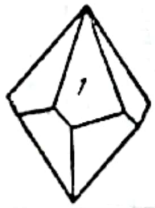
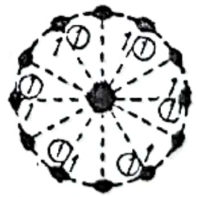
Scanned with OKEN Scanner

Plan-axială (holoedrică, ditetrogonal-dipiramidală)	$A^4 4A^2$ π $4P$ C	D_{4h}	$4/mmm$			prisme de specia I (1) II (5) bipiramide (2, 3) bipiramide ditetranale (4) (prisme octogonale (6)	zincron, casiterit, vezuvian apofilit
Plană de inversiune (antihemiedrică sfenodrică, tetragonal scalenoedrică)	$A_{i4}(\simeq A^2)$ $2A^2$ $2P$	D_{2d}	$\bar{4}2\ m$			tetraedre pătratice (1) (sfenoedre) scalenodre (2) (drept și stîng)	calcopirită
Primitivă de inversiune (tetartoedrică sfenoedrică, tetragonal disfenoidică)	$A_{i4}(\simeq A^2)$ — — —	S_4	$\bar{4}$			tetraedre, (sfenoedre) în patru poziții.	cahnit

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2 (continuare)

VI. *Sistemul hexagonal*

1	2	3	4	5	6	7	8
Primitivă (tetartoedrică, hexagonal piramidală).	A^6 — —	C_6	6			piramida hexagonală de specia III	nefelin sulfat de Li şi K (simetrie rară)
Centrată (parahemiedrică, hexagonal dipiramidală)	A^6 π C	C_{6h}	$6/m$			prisme hexagonale (1) dipiramide hexagonale de specia III (2)	apatit piromorfit mimetesit
Plană planară, antehemiedrică, dihexagonalpiramidală)	A^6 — $-6P$ —	C_{6v}	6 mm			piramide de specia I (1) şi specia II(2), piramide dihexagonale (3), pinacoizi bazali	zincit wurtzit greenochit gheaţa
Axială (holoaxă, hexagonal-trapezoedrică)	$A^6 6A^2$ — — —	D_6	622			trapezoedre hexagonal (1) (drept şi stîng)	cuart asupra punctului de transformare (575°C)

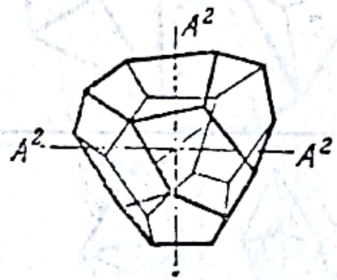
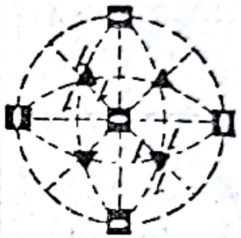
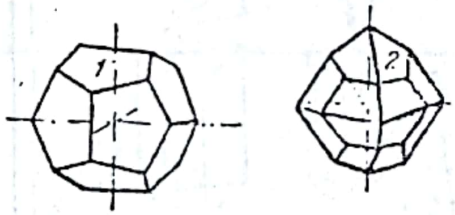
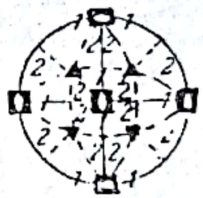
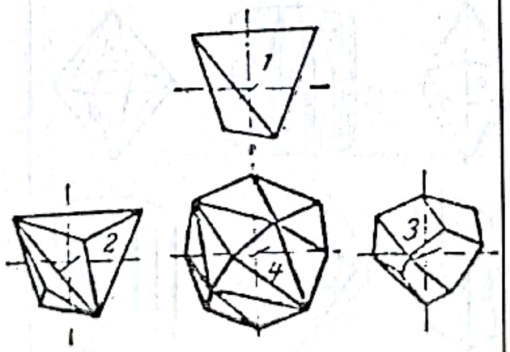
Scanned with OKEN Scanner

Plan-axială, (holoedrică, dihexagonal dipiramidală).	$A^6\,6A^2$ $\pi\ 6P$ C	D_{6h}	$6/mmm$			prisme hexagonale de specia I (1) și specia II (3), prisme dihexagonale (4) bipiramide hexagonale (2,5) bipiramide dihexagonale (6)	grafit, covelină milarit beril molibdenit
Plană de inversiune (tetartoedrică sau trigonală ditrigonal dipiramidală)	$A_{i_6}\ 3A^2$ $3P$ $A^3\,3A^2\,4P$ $-$	D_{3h}	$\bar{6}\ 2m$			prisme trigonale (1) prisme ditrigonale (2) bipiramide trigonale (3) bipiramide ditrigonale (4)	benitoit bastnäsit
Primitivă de inversiune tetartoedrică sau trigonală, trigonal dipiramidală)	$A_{i_6}=A^3P$	C_{3h}	$\bar{6}$			prisme trigonale (1) bipiramide trigonale (2)	Simetrie foarte rară probabil se găsește la fosfatul de argint

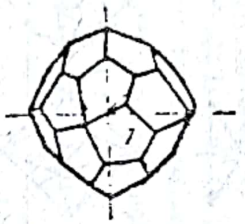
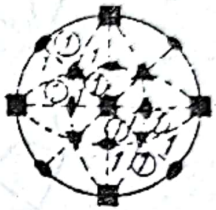
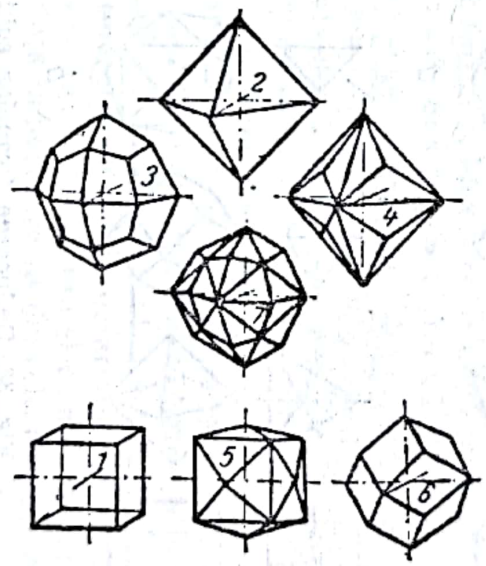
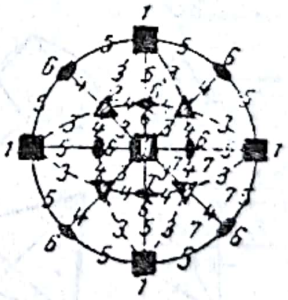
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2 (continuare)

VII. *Sistemul cubic*

1	2	3	4	5	6	7	8
Primitivă (tetartaedrică)	$4A^3 3A^{2/4}$ — — —	T	23			pentagon tritetraedru, dodecaedru pentagonal tetartoedric	clorat de sodiu, azotat de bariu, azotat de Pb ullmannit
Centrată (parahemiedrică, disdodecaedrică)	$4A^3 3A^2$ $3P$ C	T_h	$m3$			dodecaedru pentagonal (1) didodecadru (2)	pirită, sperilit, gersdorffit, skutterudit, bixbyit
Plană (planară, antihemiedrică, hexakistetraedrică)	$4A^3 3A^2/4(3A_{t4})$ — — $6P$ C	T_d	$\bar{4}3m$			tetraedru (1) trigontritetraedru (2) tetragontritetraedru (3) hexachistetraedru (4)	metacinabarit, fahlerz, nantochit, blenda, sodalit, helvină boracit

Scanned with OKEN Scanner

Axială (holoaxă giroedrică	$4A^3\ 3A^4\ 6A^2$ $-\ -\ -$ $-$	O	432			pentagon trioctaedru (1) sau giroedru	salmiac, cuprit
Plan-axială (holoedrică hexachis-octaedrică)	$4A^3\ 3A^4\ 6A^2$ $3\pi\ 6P$ C	O_h	$m3m$			cub (hexaedru (1), octaedru (2), tetragontrioctaedru (3), trigontrioctaedru (4), tetrahexaedru (cub piramidal) (5), dodecaedru romboidal (6), hexachis-octaedru (7)	galena, cupru, fluorina argintul, aurul, diamantul, granat

Scanned with OKEN Scanner

diedre înclinate; *prisme rombice* din pinacoizi; *piramide*; *tetraedre rombice* (sfenoizi); *prisme rombice*; *bipiramide* (v. tabelul 2).

La singoniile medii se întîlnesc şi unele forme simple ale singoniei inferioare, de exemplu forme *monoedrice* sau *pediale* şi formele *pinacoidale*.

Ca forme tipice ale singoniei medii se întîlnesc prisme, piramide, bipiramide etc. cu grade de simetrie axială mai înalte (3, 4 şi 6).

La singonia superioară, în speţă la sistemul cubic, nu se întîlnesc formele simple ale celorlalte singonii (pinacoizi, prisme, bipiramide etc.), afară de tetraedru. Se întîlnesc însă forme care se deduc din tetraedru (fig. 36, *a*), din octaedru (fig. 36, *b*) sau din cub.

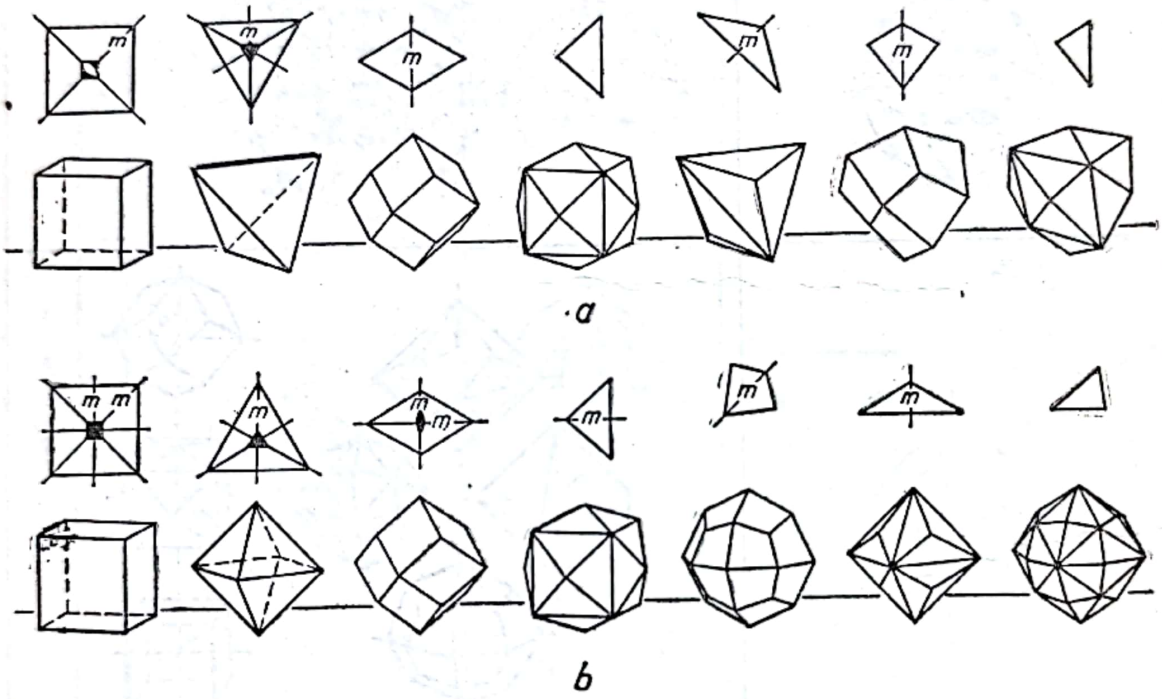


Fig. 36. Deducerea formelor cubice şi simetria feţelor:
a — din tetraedru; *b* — din octaedru.

Forme şi aspecte ale cristalelor recle

În natură, cristalele reale prezintă forme simple, regulate, legate între ele prin elemente de simetrie, aşa cum este cazul formelor simple ale celor 32 clase cristalografice.

Toate feţele cristalelor ideale care aparţin unei aceleiaşi forme simple trebuie să fie identice în ceea ce priveşte configuraţia şi dimensiunea lor.

Formele simple cristalografice grupează adesea poliedre geometric identice dar care se deosebesc, totuşi, prin simetria lor. Astfel, mineralele cubice, de exemplu galena şi pirita (fig. 37), prezintă, la o primă observaţie, aceeaşi formă simplă cubică. Dacă însă se examinează cristalele ambelor minerale cu mai multă atenţie, se constată că diferitele feţe ale cubului de galenă şi

Scanned with OKEN Scanner

de pirită prezintă striuri aranjate cu orientări diferite la ambele minerale (fig. 37).

Determinîndu-se simetria cristalului de galenă, se constată existența elementelor de simetrie proprii clasei plan axiale (holoedrice), adică $3A^4$, $4A^3$, $6A^2$, $9PC$, în timp ce la cristalul de pirită se dovedește simetria clasei centrate ($3A^{2/4}$, $4A^3$, $3PC$ (parahemiedrică) a aceluiași sistem. Iată, prin

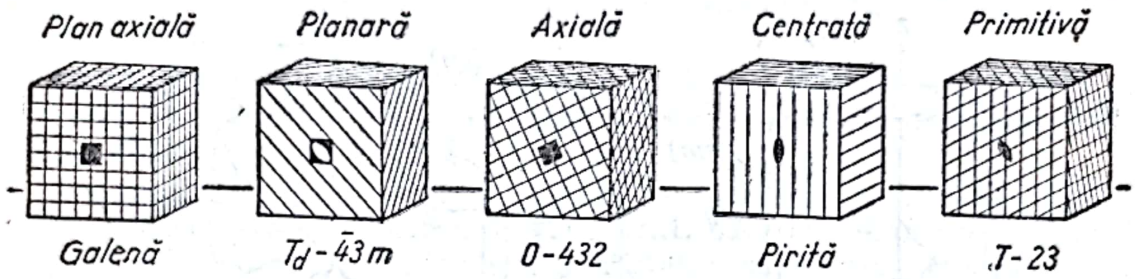


Fig. 37. Simetrii diferite la formele cubice din cele cinci clase cristalografice ale sistemului.

urmare, un caz cînd cristalografic forma cubică a celor două minerale nu are aceeași simetrie, deși geometric ea este una și aceeași formă cubică.

Practic cînd este vorba de forme geometrice simple, aspectul morfologic al cristalelor și particularitățile lor (striuri, contururi, figuri de dizolvare, proprietăți fizice etc.) oferă posibilitatea de recunoaștere și diferențiere a unor minerale cu aceeași formă cristalografică.

În ceea ce privește aspectele cristalelor reale, se știe că din procesul de creștere pot să rezulte mai totdeauna cristale compuse din mai multe tipuri de fețe, cu dimensiuni și aspecte geometrice diferite. De asemenea, din același proces se cunoaște că normalele la fețele existente sînt direcțiile din cristal cu valori minime ale vitezelor de creștere. Aceste valori, determinante în aspectul cristalelor reale, depind însă de presiune, temperatură și compoziție chimică. Variația acestor factori are consecințe importante în dezvoltarea fețelor unui mineral. Această variație este foarte posibilă în natură și este legată de condițiile regionale. Rezultă că o aceeași compoziție chimică poate să îmbrace într-o oarecare regiune forma unui cristal cu un tip de fețe bine dezvoltate, în timp ce în altă regiune poate să îmbrace forma unui alt cristal aparținînd aceluiași sistem, dar cu alte fețe caracteristice. De exemplu, $KAlSi_3O_8$ (feldspat potasic), care cristalizează în sistemul monoclinic, atunci cînd se formează din soluții hidrotermale prezintă combinația de fețe (001)*, (110) și (010) (100) bine dezvoltate. Celelalte fețe apar mai puțin dezvoltate sau chiar pot să lipsească. Mineralul cu astfel de fețe bine dezvoltate (fig. 38, *a*) se numește *adular*. Feldspatul cu aceeași compoziție, dar format în alte condiții de presiune și temperatură, se poate prezenta cu altă combinație de fețe bine dezvoltate, de exemplu fețele (001) (110) și (010), (101), dar de obicei alungit după axa Z; în această combinație de fețe mineralul se numește *ortoză* (fig. 38, *b*). În sfîrșit, există cristale în roci efuzive acide la care apare bine dezvoltată fața

* Vezi nota de la pag. 58.

(001) sau faţa (010). Aspectul cristalului este tabular. Mineralul cu acest aspect se numeşte *sanidin* (fig. 38, *c*).

Prin urmare, aspectele morfologice ale cristalelor pot furniza indicii privitoare la condiţiile de geneză.

Un cristal care este mărginit de feţe bine dezvoltate se numeşte *idiomorf*.

Un cristal sub formă de granule neregulate, care nu are feţe bine determinate se numeşte *xenomorf*.

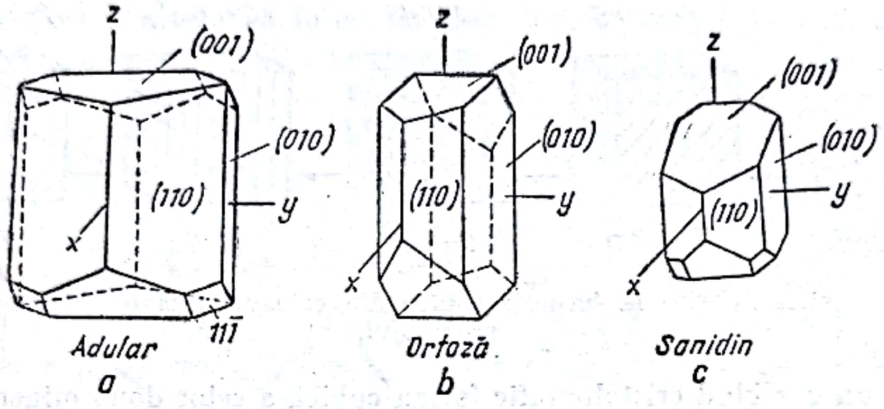


Fig. 38. Dezvoltarea feţelor la un cristal cu aceeaşi compoziţie în funcţie de condiţiile de formare.

Trebuie să menţionăm de asemenea că feţele unei anumite forme simple pot să fie neuniform dezvoltate, cristalele avînd aspecte lamelare, tabulare, izometrice, prismatice, aciculare (fig. 39). Aceste aspecte numite *habitus* se datoresc condiţiilor de creştere a cristalului.

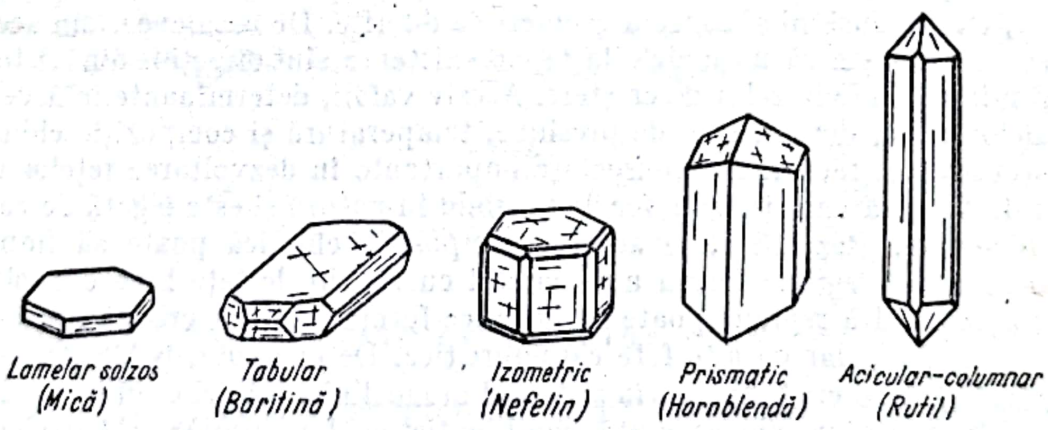


Fig. 39. Habitusuri diferite la cristale.

1.3.3. *Legea indicilor raţionali*

Romé de l'Isle a arătat că diversele forme cristaline ale aceluiaşi mineral se pot uşor deduce dintr-o formă fundamentală.

René Iust. Haüy, pe baza raportului care se stabileşte între diversele feţe ale unui poliedru cristalin în procesul de creştere, avînd în vedere şi unele consideraţiuni de ordin teoretic asupra structurii cristalelor, a arătat că între

feţele existente sau posibile la cristalele aceleiaşi specii minerale se pot stabili relaţii matematice. Aceste relaţii pot fi exprimate prin valori numerice, în general simple şi raţionale.

Aceste consideraţii cu caracter de legitate, făcute de Haüy în anul 1784, au fost verificate pe cît a fost posibil la acea vreme cu rudimentarul goniometru de aplicaţie a lui Carangeot. Măsurătorile moderne, făcute cu aparate mult mai fine şi de o mai mare precizie, cît şi studiile ce au urmat au lăsat nemodificată afirmaţia sa, care mai tîrziu a devenit „legea lui Haüy“ sau „legea indicilor raţionali“.

De altfel, trebuie spus că această a treia lege a cristalografiei, care a decurs dintr-o serie de fapte de observaţie, este analoagă cu legea multiplilor simpli din chimie.

Considerînd (fig. 40) dintr-o infinitate de plane ale unei reţele cristaline numai planele reticulare OAB, OBC şi OCA, care pot fi în acelaşi timp şi trei feţe existente sau posibile ale unui cristal, constatăm că acestea se intersectează în punctul O. În acelaşi punct se intersectează şi dreptele reticulare OA, OB şi OC.

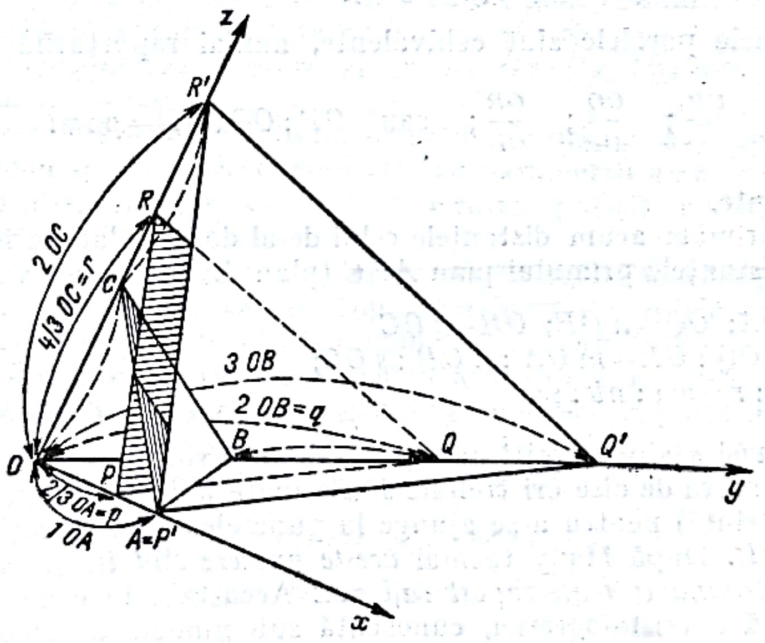


Fig. 40. Reprezentarea grafică a raporturilor raţionale dintre feţele de cristal şi axele de coordonate (şiruri reticulare).

Dacă convenim ca cele trei drepte reticulare să reprezinte un sistem de axe de coordonate, atunci $OA=OX$; $OB=OY$; $OC=OZ$.

Fie acum un al patrulea plan reticular ABC, care după cum se vede se închide pe cele trei plane reticulare de mai înainte. Acest plan reticular intersectează: şirul reticular OA, respectiv axa OX în punctul A; şirul reticular OB, respectiv axa OY în punctul B; şirul reticular OC, respectiv axa OZ în punctul C. Intersectînd cele trei axe de coordonate în punctele respective,

Scanned with OKEN Scanner

planul reticular ABC este perfect determinat prin distanțele sale pe axele $\overline{OA}=a$, $\overline{OB}=b$ și $\overline{OC}=c$.

Din legea constanței unghiurilor se deduce că segmentele de dreaptă reticulară OA, OB și OC nu apar determinate în valoare absolută, ci numai raporturile lor.

Un plan reticular poate fi translatat paralel cu el însuși fără ca din punctul de vedere cristalografic să existe vreo consecință, pentru că nici distanțele parametrale ale planelor și nici forma lor — după cum cunoaștem din aceeași lege — nu prezintă importanță. De aceea interesează numai raporturile:

$$\frac{OA}{OB};\quad \frac{OB}{OC};\quad \frac{OC}{OA} \quad \text{sau} \quad OA : OB : OC = a : b : c$$

care definesc poziția feței.

Considerînd în aceeași rețea un alt plan reticular PQR — posibil în cristal — raportat la același sistem axial, dar care să nu fie paralel cu nici unul din planele precedente, observăm că acesta este din nou perfect determinat prin distanțele sale pe aceleași axe, astfel că:

$$OP=p;\ OQ=q;\ OR=r.$$

Cum planele paralele sînt echivalente, numai raporturile

$$\frac{OP}{OQ};\quad \frac{OQ}{OR};\quad \frac{OR}{OP};\quad \text{sau} \quad OP : OQ : OR = p : q : r$$

sînt importante.

Dacă exprimăm acum distanțele celui de-al doilea plan reticular PQR în funcție de distanțele primului plan ABC (plan de referință), vom avea:

$OP=m\,OA$; $OQ=n\,OB$; $OR=s\,OC$
sau $OP : OQ : OR = m\,OA : n\,OB : s\,OC$;
sau $p : q : r = ma : nb : sc$.

în care m, n și s sînt numiți *parametri*, *numere* sau *factori de proporționalitate*. Aceștia arată de cîte ori trebuie să fie luate unitățile respective (ale planului de referință) pentru a se ajunge la punctele de intersecție ale planului reticular PQR. După Haüy tocmai *aceste numere sînt în general valori mici și stau întotdeauna într-un raport rațional*. Aceasta este cea de a treia lege fundamentală a cristalografiei, cunoscută sub numele de „legea lui Haüy“ sau *legea indicilor raționali*.

În adevăr, dacă ne referim la fig. 40 constatăm că $m : n : s = \frac{2}{3} : 2 : \frac{4}{3} = 1 : 3 : 2$, adică

$OP={}^2/_3 OA$; $OQ=2OB$; $OR={}^4/_3 OC$.
sau $OP : OQ : OR={}^2/_3 OA=2OB={}^4/_3 OC$;
sau $p : q : r={}^2/_3 a : 2b : {}^4/_3 c = a : 3b : 2c$.

La același rezultat se poate ajunge dacă planul reticular PQR suferă o translație paralelă cu el însuși pînă cînd unul din colțurile sale, de exemplu

Scanned with OKEN Scanner

colţul P, coincide cu colţul A al planului reticular ABC. În felul acesta se ajunge la un alt plan reticular $P'(=A)Q'R'$ paralel cu planul PQR şi ale cărui raporturi sînt:

$$OP'(=A) : OQ' : OR' = OP : OQ : OR = p : q : r.$$

Dacă exprimăm acum distanţele planului reticular $P'Q'R'$ în funcţie de distanţele aceluiaşi plan de referinţă ABC avem, citind direct:

$OP' = OA$; $OQ' = 3\,OB$; $OR' = 2\,OC$
sau $OP' : OQ' : OR' = 1OA : 3\,OB : 2\,OC$
sau $p : q : r = a : 3b : 2c$
sau $m : n : s = 1 : 3 : 2$.

Prin urmare comparînd planul PQR cu planul ABC, sau comparînd planul $P'Q'R'$ (care este paralel cu cel dintîi) cu acelaşi plan ABC se obţin exact aceiaşi indici, indiferent de mărimea şi forma sa. Indicii sînt într-un raport raţional şi au totdeauna valori mici. De exemplu: 1 : 2 : 2; 2 : 1 : 1; 1 : 3 : 2 etc.

De observat că în ambele cazuri s-au determinat indicii planelor reticulare PQR şi $P'Q'R'$ prin compararea acestora cu un plan denumit „fundamental" (sau de referinţă) ale cărui distanţe $a : b : c$ pe şirurile sau dreptele reticulare OA, OB, OC (considerate axe cristalografice Ox, Oy, Oz) s-au luat ca unităţi de măsură.

Procedeul de determinare a indicilor raţionali prin comparare cu un plan de referinţă (plan sau faţă fundamentală) cu parametrii $a : b : c$ devine general în cristalografie, cînd este vorba de determinat poziţia în spaţiu a oricăror plane reticulare.

Unităţile de măsură pe cele trei axe pot să fie egale, sau neegale între ele, dar în orice caz ele trebuie să fie proporţionale cu distanţele axelor faţă de planul de referinţă (plan sau faţă fundamentală). Se are însă grijă să se aleagă totdeauna acelaşi plan de referinţă pentru aceeaşi specie minerală.

Raportul axelor $a : b : c$ este o constantă numerică importantă şi caracteristică pentru fiecare specie minerală. În acest raport dacă facem $b = 1$ raportul devine $a : 1 : c$. De exemplu, pentru olivină

$$a : b : c = 0{,}4657 : 1 : 0{,}5865 \text{ etc.}$$

Aceste raporturi sînt în general mai complicate şi uneori chiar iraţionale.

a. Indicii feţelor de cristal (sau ai planelor reticulare)

Dacă în locul parametrilor sau al factorilor de proporţionalitate (Chr. Sam. Weiss 1809) m, n, s se consideră valorile inverse adică $\frac{1}{m} = h$; $\frac{1}{n} = k$ şi $\frac{1}{s} = l$ şi dacă acestea se aduc la acelaşi numitor şi se transformă în numere întregi, atunci se obţin indicii feţelor de cristal (sau ai planelor reticulare) (W. H. Miller, 1825).

Rezultă că fiecare plan reticular este determinat de trei numere cu valori mici şi raţionale notate h, k, l. De exemplu, dacă planul de referinţă (faţa

Scanned with OKEN Scanner

fundamentală) ABC are $m=1$, $n=1$ și $s=1$ (fața unei piramide), atunci indicii devin $\frac{1}{1}=h=1$; $\frac{1}{1}=k=1$; $\frac{1}{1}=l=1$. Pe scurt aceștia se notează (111) închiși în paranteză mică*, notația cea mai utilizată a planelor reticulare (sau a fețelor de cristal).

Din cele de pînă aici a rezultat că indicii planelor reticulare ale unui cristal pot fi calculați și că pentru aceasta este nevoie, mai întîi, să ne fixăm asupra unui sistem de drepte reticulare care să fie echivalent cu un sistem de axe de coordonate OX, OY, OZ. Pe cît este posibil acestea trebuie să coincidă cu axele de simetrie principale ale structurii reticulare (ale cristalului).

Să considerăm apoi o față fundamentală (sau un plan reticular de referință), de obicei a unei bipiramide de la fiecare sistem, cu care să comparăm toate celelalte fețe ale cristalului știind că acesta intersectează în general: axele OX la distanța $a=1$, OY la distanța $b=1$ și OZ la distanța $c=1$.

În sfîrșit să raportăm toate fețele cristalului (planele reticulare) la parametrii planului de referință, urmînd ca fiecare față a cristalului să fie determinată numeric prin parametrii $m:n:s$, care vor arăta de cîte ori este necesar să luăm în considerare unitățile $a:b:c$ pe axele respective pentru a ajunge la punctele de intersecție ale planului raportat.

Inversînd apoi parametrii m, n și s se ajunge în cele din urmă la cei trei indici raționali cu valori mici care definesc poziția oricărei fețe în spațiu. De exemplu, pot fi întîlnite plane reticulare cu diferite orientări în spațiu și cu notații de forma $(0hl)$, $(h0l)$ (hkl) $(hk0)$ indicele zero simbolizînd faptul că planul este respectiv paralel cu axele OX, OY și OZ.

b. Axe cristalografice. Relație axială

Pentru determinarea raporturilor care se stabilesc între indicii feței fundamentale (planul de referință) și indicii unei fețe oarecare, dăm mai jos, pe sisteme, raporturile dintre axele cristalografice și axele de simetrie, precum și relațiile axiale.

De exemplu la sistemul cubic cele $3A^4$ sînt respectiv axele cristalografice OX, OY și OZ care constituie un sistem rectangular. La acest sistem cele trei axe coincid cu axele A^4, deci sînt perpendiculare între ele. Forma fundamentală este octaedrul. O față de octaedru taie cele trei axe la distanțe egale, deci parametrii fundamentali sînt egali: $a=b=c$; de aceea notația se scrie $a:a:a$. Relația axială pentru sistemul cubic este deci

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ \qquad a:a:a=1:1:1$$

Relațiile axiale pentru celelalte sisteme cristalografice sînt următoarele:
— la sistemul tetragonal $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b\neq c (a:c)$;
— la sistemul romboedric;

$$\left.\begin{array}{ll} xOy=120^\circ, & zOx=90^\circ \\ yOu=120^\circ, & zOy=90^\circ \\ uOx=120^\circ, & zOu=90^\circ \end{array}\right\} a:a:a:c,$$

* Indicii în paranteză mică ( ) se referă la fețe sau plane reticulare iar cei din paranteză mare [ ] la axe cristalografice sau șiruri reticulare.

Scanned with OKEN Scanner

— la sistemul hexagonal axele şi parametrii sînt identici cu cei de la sistemul romboedric;
— la sistemul ortorombic $\alpha=\beta=\gamma=90°$, $a\neq b\neq c$;
— la sistemul monoclinic $\alpha=\gamma=90°$, $\beta>90°$, $a\neq b\neq c$;
— la sistemul triclinic $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$, $a\neq b\neq c$.

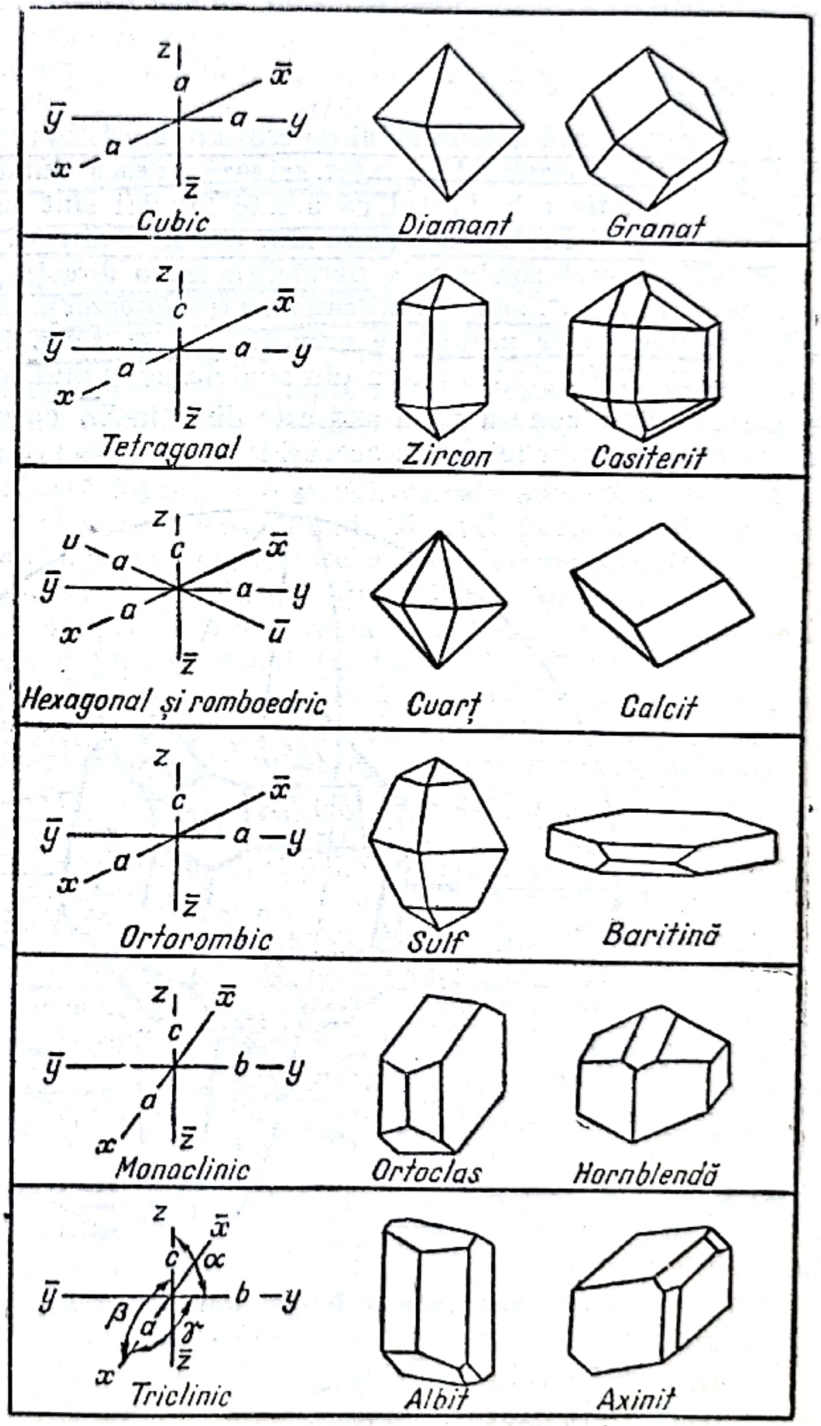


Fig. 41. Axele şi parametrii sistemelor cristalografice, cu exemple.

Scanned with OKEN Scanner

La sistemele romboedric și hexagonal se consideră trei axe în planul orizontal ($x\bar{x}$, $u\bar{u}$, $y\bar{y}$) și una perpendiculară pe ele (zz).

Segmentele determinate de fețe pe axele cristalografice se consideră pozitive, cînd se sprijină pe capetele axelor pozitive și negative cînd se sprijină pe capetele axelor negative.

În fig. 41 sînt arătate unghiurile α, β, γ și parametrii $a : b : c$ ale sistemelor cristalografice.

1.3.4. *Regula zonelor*

Ca o consecință a procesului de creștere a cristalului apar plane reticulare, care delimitînd cristalul se intersectează adesea după muchii paralele între ele. Caracteristic este faptul că aceste muchii sînt în același timp paralele cu anumite șiruri reticulare (care sînt anumite direcții în cristal).

Planele caracterizate prin paralelism cu o direcție în cristal se spune că se găsesc „în zonă", sau că sînt *cozonale (tautozonale)*, iar direcția cu care fasciculul de plane este paralel se numește *axă de zonă*. De exemplu, în fig. 42 fețele *1*, *2*, *3*, *4** și alte patru din spatele desenului (care nu apar în figură) se găsesc într-o zonă a cărei axă este direcția $Z\bar{Z}$ cu care sînt paralele toate intersecțiile acestor fețe. Din aceeași figură se observă că și fețele *5*, *2*, *6*, *7*** se găsesc într-o zonă a cărei axă este direcția $x\bar{x}$ cu care sînt paralele toate intersecțiile acestor fețe.

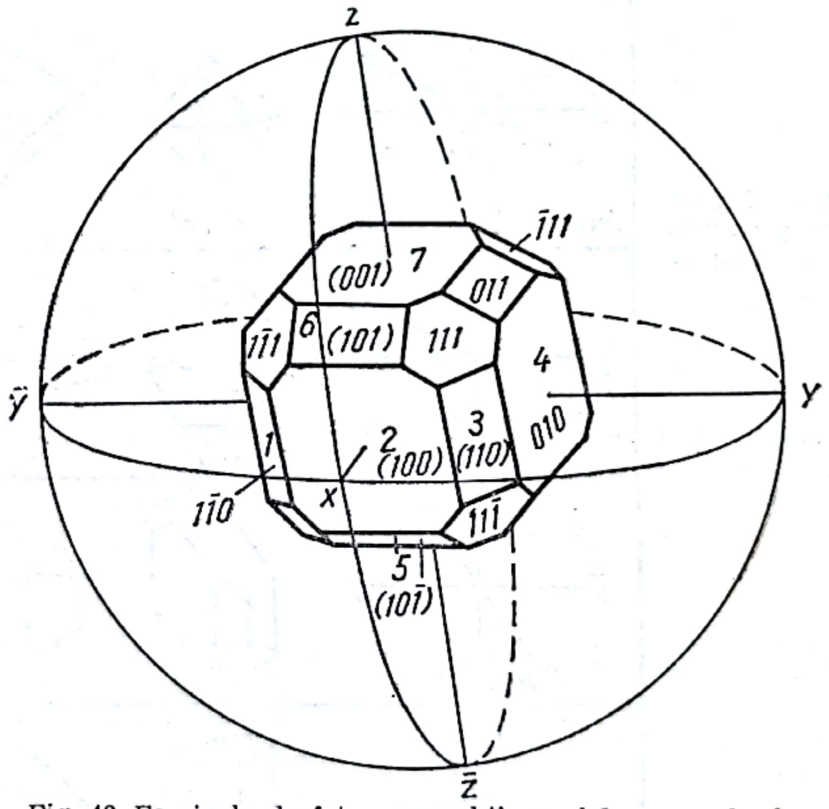


Fig. 42. Fascicule de fețe cu muchii paralele cu axele de zonă.

* Notate $(1\bar{1}0)$, (100), (110) și (010)

** Notate $(10\bar{1})$, (100), (101) și (001).

Scanned with OKEN Scanner

cît şi celelalte din spatele figurii (care de asemenea nu se văd) sînt cozonale (tautozonale) cu axa de zonă $Y\bar{Y}$.

Feţele cozonale se pot distinge uşor cu ajutorul goniometrelor de reflexie (v. pag. 22).

Cînd cristalul se centrează, şi este suficient să fie centrat numai pentru două feţe cozonale, atunci implicit şi axa goniometrului va trebui să corespundă cu direcţia axei de zonă. Aşa se explică de ce prin învîrtirea discului gradat al goniometrului, şi implicit a cristalului, fasciculele de radiaţii reflectate succesiv de toate feţele se vor suprapune peste o aceeaşi direcţie.

În fig. 42 se observă că faţa *2* respectiv (100) este cozonală cu două fascicule de plane. În acest caz ea trebuie să fie paralelă cu axele ambelor fascicole cozonale.

1.4. Reprezentarea în plan a poliedrelor cristaline. Proiecţii

În vederea deducerii într-un mod mai simplu a unor proprietăţi matematice ale unui poliedru cristalin, mărginit după cum ştim de poligoane regulate avînd feţele congruente şi unghiurile interioare congruente la vîrfuri, cît şi pentru a se pune în evidenţă faptul că o structură este simetrică, adică rămîne neschimbată cînd o reflectăm într-o oglindă obişnuită sau cînd îi aplicăm o operaţie de rotire, s-au imaginat mai multe metode de reprezentare (proiecţie) a rapoartelor geometrice ale unui poliedru cristalin în plan.

Dintre aceste metode vom prezenta numai „metoda gnomonică" şi „metoda stereografică", care folosesc principiul substituţiei.

Pentru o cît mai bună înţelegere, dar şi diferenţiată în acelaşi timp, a acestor două metode le vom trata în paralel deoarece în ambele metode o faţă a cristalului (plan reticular) se reprezintă totdeauna prin punctul de intersecţie a normalei sale cu suprafaţa de proiecţie (plan sau sferă).

În principiu pentru o astfel de reprezentare în plan a unui poliedru cristalin, în ambele metode (fig. 43 şi 44) se consideră poliedrul cristalin aşezat în centrul unei sfere denumită *sferă de proiecţie*.

Pentru metoda gnomonică planul de proiecţie poate ocupa diferite poziţii, determinate de modul de înclinare a feţelor pe axa $N-S$ a sferei (respectiv axa Z a cristalului) cu condiţia ca el să fie totdeauna tangent la sferă (fig. 43, *a*).

În metoda stereografică planul de proiecţie E este totdeauna fix, corespunzînd cu planul ecuatorial al sferei pentru orice înclinare a feţelor (fig. 43, *b*).

Punctul de vedere V pentru metoda gnomonică se consideră în centrul sferei, adică centrul poliedrului cristalin (v. fig. 43, *a*), iar pentru metoda stereografică în polul sud al sferei dacă feţele înclină pe axa Z deasupra planului de proiecţie şi în polul nord dacă feţele înclină pe axa Z (v. fig. 43, *b*).

Polii feţelor din emisfera nordică văzuţi din polul sud se notează cu o cruce (+) iar cei din emisfera sudică văzuţi din polul nord se notează cu un cerc (○). În felul acesta se disting unul de altul polii, chiar cînd feţele sînt echivalente şi polii se suprapun. În acest caz simbolul devine ⊕.

Pentru a proiecta feţele de cristal, în ambele metode se procedează astfel:

Scanned with OKEN Scanner

După ce cristalul, de ex. un octaedru (fig. 43 *a* şi *b*), a fost aşa fel aşezat încît centrul său să corespundă cu centrul sferei iar axele sale cristalografice să corespundă cu axele sferei de proiecţie, se duce din centrul sferei, respectiv din centrul cristalului, o perpendiculară la faţa de cristal (111). Prelungim această perpendiculară pînă cînd ea intersectează sfera de proiecţie în punctul *p*. Numim acest punct pentru ambele metode *polul feţei* (111).

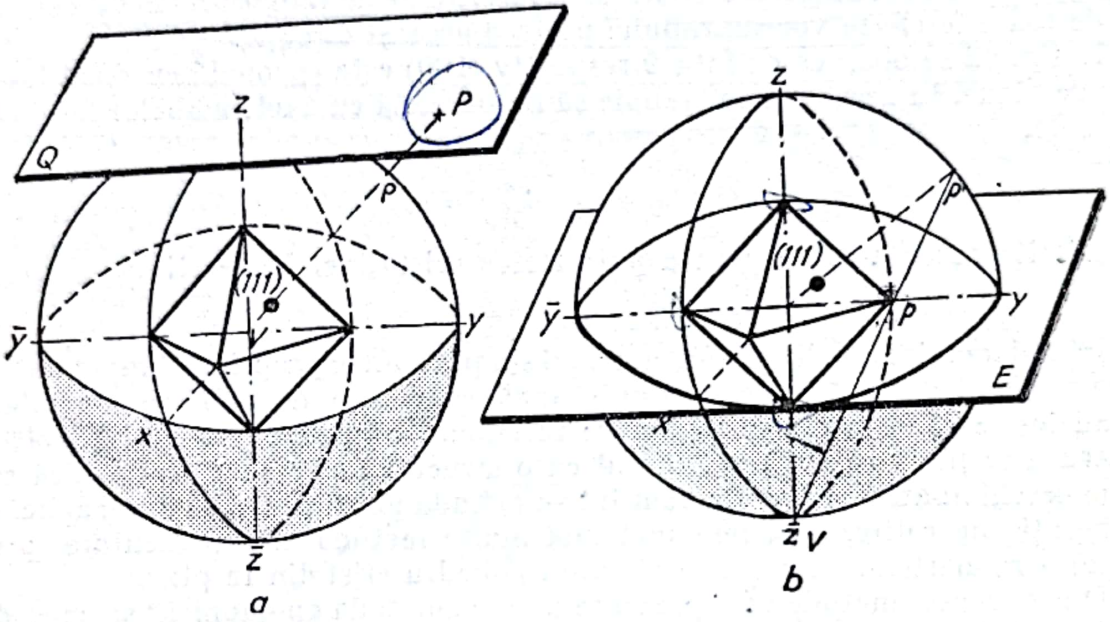


Fig. 43. Principiile şi metodele de proiecţie a poliedrelor cristaline:
a — proiecţia gnomonică; *b* — proiecţia stereografică.

În continuare cele două metode aplică procedee diferite pentru determinarea proiecţiei polului:

— În metoda gnomonică (fig. 43, *a*) se prelungeşte normala feţei reprezentată prin punctul *p* de pe sferă pînă cînd ea întîlneşte, în punctul *P*, planul orizontal *Q* tangent la sferă. Punctul *P*, în care normala întîlneşte planul orizontal *Q* de proiecţie văzut din centrul sferei (din punctul *V*) constituie proiecţia polului feţei (111) a octaedrului înscris în sferă.

— În metoda stereografică (fig. 43, *b*) considerînd punctul de vedere *V* în polul sud al sferei (fiindcă feţele înclină pe axa *Z* — pozitivă — deasupra planului de proiecţie), obţinem, proiecţia polului feţei (111) a cristalului înscris în sferă prin unirea punctului *p* de pe sferă (polul feţei 111) cu punctul de vedere *V* (situat în polul sud). Punctul *P* în care raza vizuală *pV* întîlneşte planul ecuatorial reprezintă în proiecţia stereografică proiecţia polului feţei (111) a octaedrului înscris în sferă.

O caracteristică esenţială a reprezentării poliedrelor cristaline în aceste două procedee este aceea că în ambele tipuri de proiecţie poziţiile feţelor unui cristal (deci ale planelor reticulare, care delimitează poliedrul cristalin) sînt date de normalele lor, iar acestea sînt reduse, prin substituţie, în cele din urmă la o serie de puncte pe un plan, care reprezintă polii feţelor de cristal.

Scanned with OKEN Scanner

La începutul lucrării, cînd a fost vorba de creşterea cristalelor, s-a arătat că se poate construi o reţea periodică plecînd de la un punct material oarecare, ceea ce înseamnă că mediul cristalin este periodic. În reprezentarea planelor reticulare ale poliedrelor cristaline se ajunge, tot la un punct. De aceea în cristalografie cele 32 clase cristalografice mai sînt cunoscute şi sub denumirea de *clase punctuale*.

Cunoscînd acum caracteristica esenţială a acestor două metode de proiecţie remarcăm următoarele:

În proiecţia gnomonică feţele de cristal cu o înclinare apropiată de verticală îşi au polii proiectaţi la distanţă foarte mare, astfel încît proiecţiile lor depăşesc limitele unui plan de proiecţie orizontal. Prin urmare, pentru reprezentarea unor astfel de feţe trebuie schimbat planul de proiecţie. De asemenea, feţele de cristal care fac parte din aceeaşi zonă cristalografică îşi au proiecţiile figurate pe aceeaşi dreaptă, de exemplu feţele $(0\bar{1}1)$, (001) şi (011) iar faţa (001) care face parte din două zone se va proiecta la intersecţia a două drepte (fig. 44, *a*).

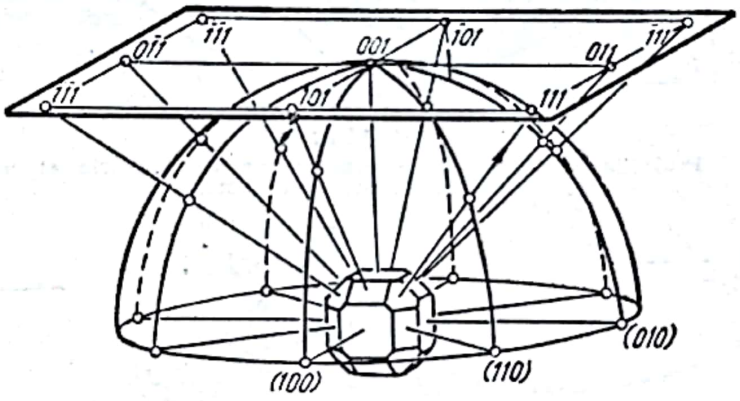


Fig. 44 *a*:
În proiecţia gnomonică faţa (001), care face parte din două zone se proiectează la intersecţia a două drepte.

În proiecţia stereografică ne servim numai de un singur plan şi anume planul delimitat de cercul ecuatorial al sferei. Acesta se aduce în planul paginii prin rabatare în jurul axei $y\bar{y}$. În acest plan sînt cuprinse proiecţiile tuturor elementelor de simetrie ale unui poliedru cristalin cît şi proiecţiile tuturor feţelor, de exemplu ale unui cub sau ale celor 7 forme din clasa holoedrică a sistemului cubic ale căror feţe cad sub înclinări diferite.

În fig. 44, *b* sînt reprezentate în proiecţia stereografică elementele de simetrie ale cubului ($3A^4$ $4A^3$ $6A^2$), care apar totdeauna în vîrfurile unor triunghiuri sferice, şi planele 3π şi $6P$, care reprezintă laturile acestor triunghiuri sferice.

În fig. 45 se arată în triunghiul sferic (100), (110) şi (111) proiecţiile fixe ale acestor feţe care cad în capetele axelor de gradele 4, 3 şi 2, proiecţiile variabile ale feţelor (211), (221) şi (210) care cad pe planele de simetrie, cît şi proiecţia formei generale simple (321), care cade în centrul triunghiului sferic.

Scanned with OKEN Scanner

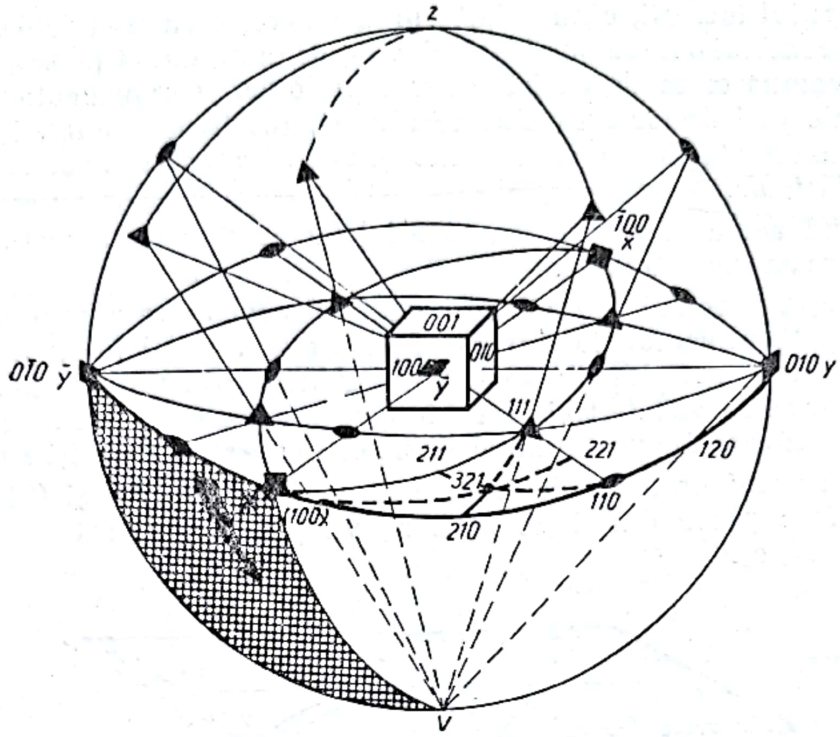


Fig. 44 b:
Proiecţia stereografică a elementelor de simetrie şi a feţelor la un poliedru cubic.

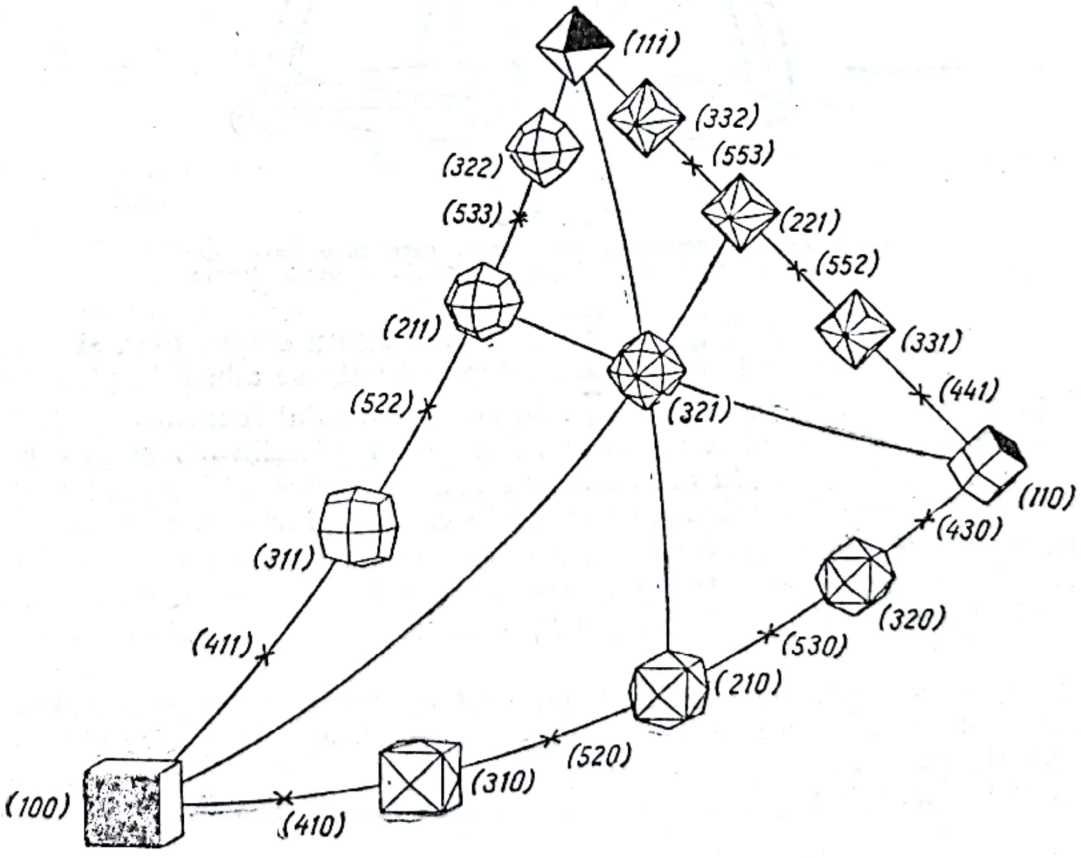


Fig. 45. Proiecţiile poliedrelor cristaline ale clasei plan-axiale a sistemului cubic cu forma generală.

În fig. 46 se observă păstrarea fidelă a unghiurilor dintre feţele poliedrului cubic în proiecţia stereografică.

Proiecţia permite constatarea că toate feţele cristalului care fac parte dintr-o aceeaşi zonă se proiectează totdeauna după acelaşi cerc mare (fig. 47).

În fig. 47 axele de zonă sînt [001] sau [0$\bar{1}$1], care fac cu planul feţelor în zonă un unghi de 90°. Rezultă că zona de feţe fiind cunoscută putem deter-

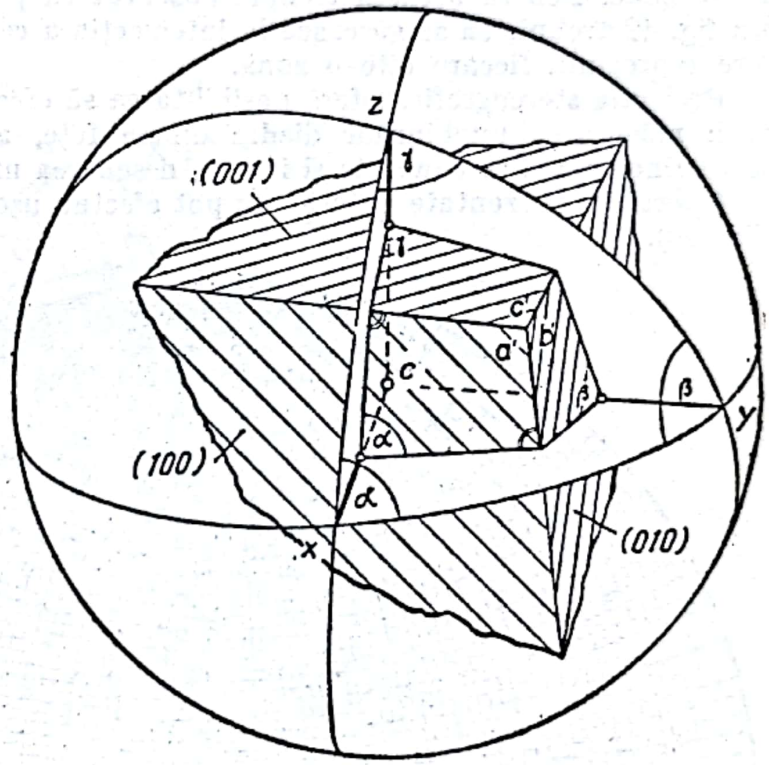


Fig. 46. Raporturile fidele dintre unghiuri şi feţe la poliedrul cubic în proiecţia stereografică.

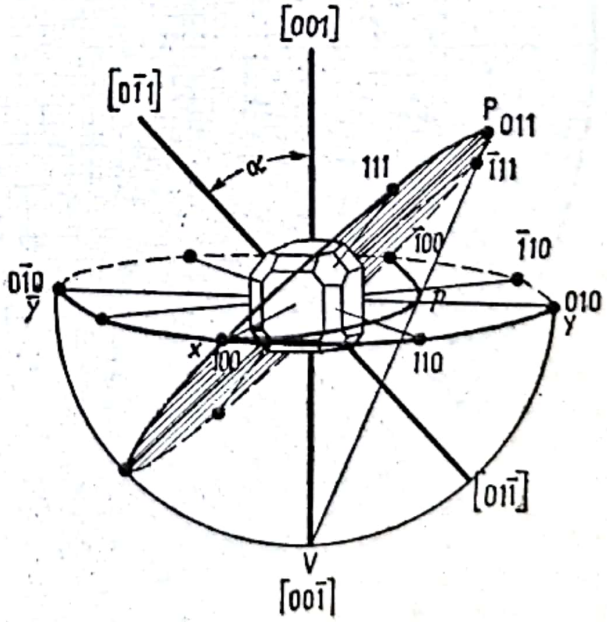


Fig. 47. Zone de feţe paralele cu axele [001] şi [011] la un poliedru cubic.

Scanned with OKEN Scanner

mina ușor axa de zonă și invers. Astfel polii fețelor unei zone se proiectează toți pe cercul (100), (111), (011). Axa de zonă [0$\bar{1}$1] face un unghi α cu diametrul Nord-Sud al sferei; planul în care sînt cuprinse normalele fețelor face același unghi α cu planul ecuatorial. Axa de zonă intersectează sfera într-un punct depărtat cu 90° de toate punctele cercului (100), (111), (011).

O proiecție stereografică arată cu ușurință cînd o față face parte din mai multe zone. Pentru aceasta trebuie observat că proiecția feței de ex. (100) din fig. 47 trebuie să se găsească la intersecția a cel puțin două cercuri mari care reprezintă fiecare cîte o zonă.

Proiecția stereografică oferă posibilitatea să efectuăm o serie de alte operații: măsurarea unghiurilor diedre dintre fețe, aflarea polului unui cerc mare cînd acesta se cunoaște și invers, desenarea unui cristal ș.a.

Operațiile prezentate anterior se pot efectua ușor cu ajutorul rețelei Vulf (fig. 48).

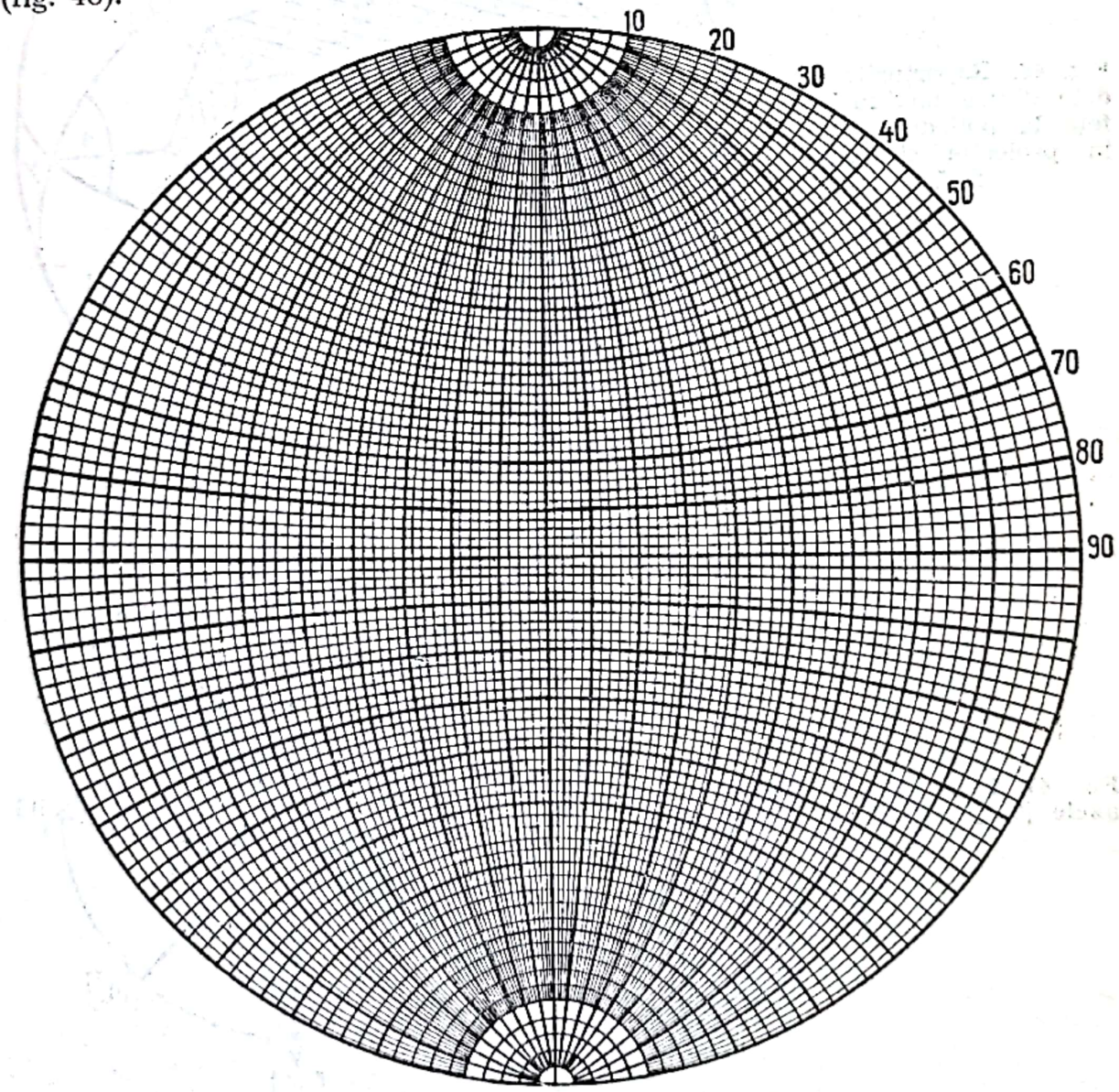


Fig. 48. Rețeaua Vulf.

Scanned with OKEN Scanner

Pe scurt, pentru obținerea acestei rețele, Vulf a considerat o sferă pe a cărei suprafață a tras, la anumite intervale, cercuri meridiane de exemplu din 10 în 10° și cercuri paralele, de asemenea din 10 în 10°. Proiectînd aceste cercuri după metoda stereografică însă nu pe planul ecuatorial al sferei, ci pe un plan delimitat de un cerc meridian, și considerînd punctul de vedere la capătul diametrului perpendicular pe acest plan s-a obținut rețeaua din fig. 49, rețea foarte practică pentru rezolvarea problemelor de cristalografie geometrică și fizică, precum și a unor probleme de mineralogie și petrografie.

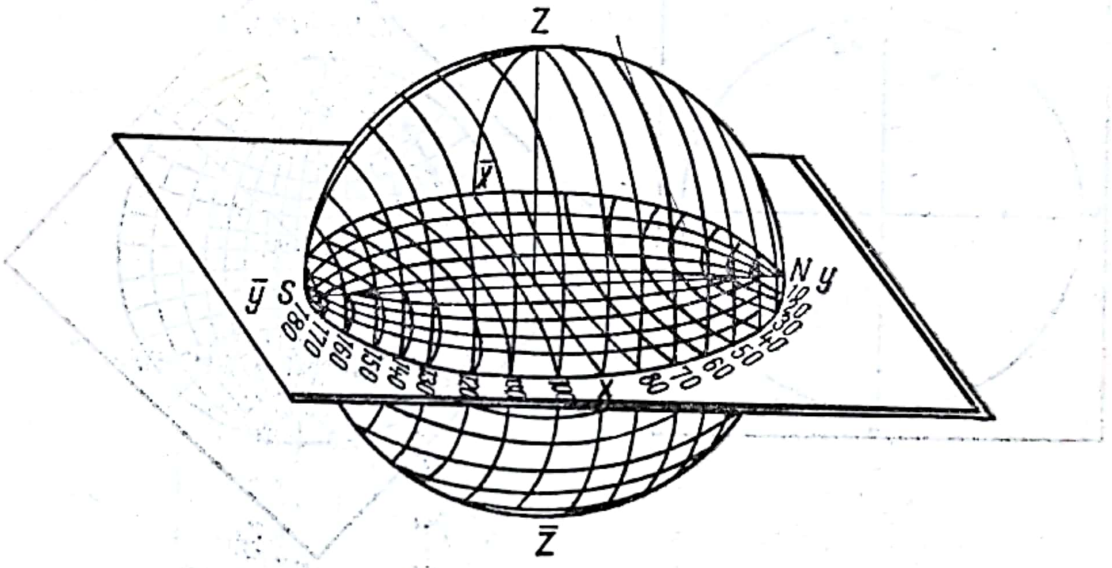


Fig. 49. Proiecția sferei pe cercul meridian pentru obținerea rețelei Vulf.

Pentru exemplificare considerăm două din aceste probleme:

1. Măsurarea unghiului dintre două fețe de cristal ai căror poli P și S sînt cunoscuți. Distanța unghiulară dintre cei doi poli se citește pe meridianul ce trece prin ele și este dată de numărul cercurilor paralele ce taie meridianul între acești doi poli.

Pentru aceasta se operează astfel: Se desenează proiecția stereografică a celor doi poli pe hîrtie transparentă, care se suprapune peste rețeaua Vulf centru la centru. Învîrtim apoi hîrtia transparentă pînă cînd vom întîlni un meridian care să treacă prin punctele P și S (fig. 50) și citind numărul de cercuri paralele ce intersectează meridianul căpătăm tocmai distanța unghiulară dintre polii P și S, respectiv dintre cele două fețe de cristal.

2. Aflarea polului unui cerc mare cunoscut, care de fapt reprezintă un plan reticular. Prin polul unui cerc mare se înțelege locul unde perpendiculara dusă din centrul sferei pe planul acestui cerc atinge sfera de proiecție. Să considerăm în fig. 51 cercul mare AFC trasat pe o hîrtie transparentă. Se duce diametrul AC iar perpendicular pe acesta diametrul BD.

Suprapunem apoi hîrtia transparentă cu cercul AFC centru la centru peste o rețea Vulf. Rotim hîrtia pînă cînd cercul AFC se suprapune peste un cerc meridian al rețelei. Numărăm mai întîi cercurile de la D la F care reprezintă

valoarea unghiului $\alpha=45°$ ce-l face cercul AFC cu cercul de proiecţie $ABCD$. Apoi, pe diametrul BD, începînd din O spre B, numărăm cu ajutorul reţelei Vulf acelaşi număr de grade pînă în punctul $P=90°$. Acest punct P reprezintă proiecţia polului cercului AFC.

Dacă cercul AFC reprezintă o zonă de feţe (plane reticulare) punctul P reprezintă axa de zonă (şir reticular). Tot astfel se pot rezolva şi alte probleme.

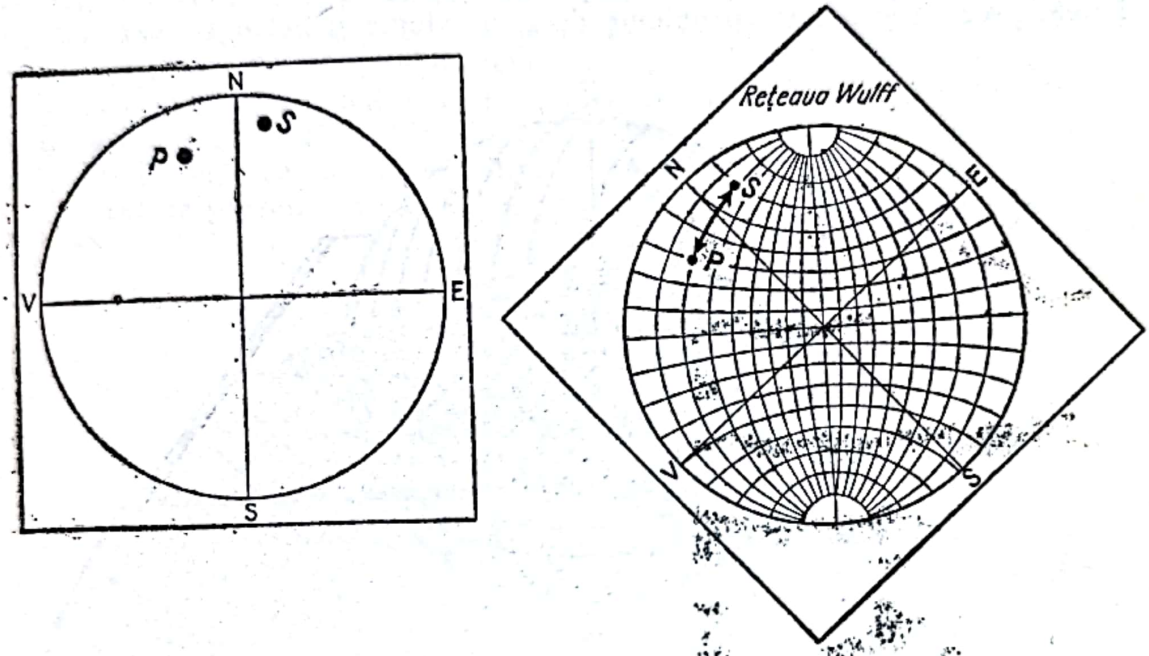


Fig. 50. Operaţii de măsurare a polilor cu rgteaua Vulf.

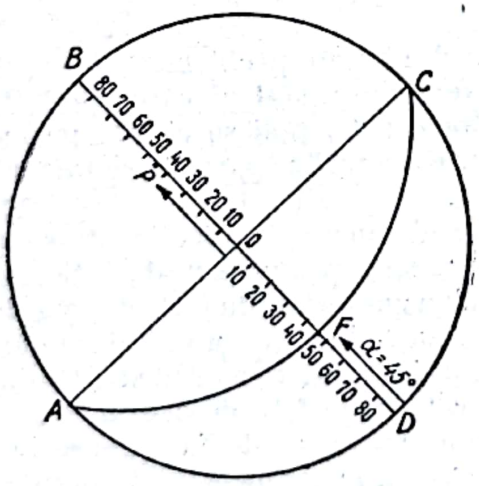


Fig. 51. Determinarea polului unui cerc mare cunoscut.

1.5. Edificii cristaline complexe

Există unele cristale naturale care nu au o formă ploiedrică proprie unui singur individ cristalin izolat, ci se prezintă sub formă de grupuri de cristale de aceeaşi specie, cu o aranjare simetrică. Mai rar pot apărea şi asocieri re-

Scanned with OKEN Scanner

gulate chiar de specii diferite*, uneori fără a prezenta aceeaşi regularitate însă cu constantele cristalografice şi structura planelor reticulare ce se suprapun analoge.

Ca edificii cristaline complexe deosebim: 1) concreşteri (asocieri) paralele; 2) concreşteri simetrice sau macle.

1.5.1. *Concreşteri (asocieri) paralele*

În acest caz diferiţii indivizi ai unui mineral se asociază astfel încît toate feţele şi muchiile unui individ sînt paralele cu muchiile şi feţele corespunzătoare ale celorlalţi indivizi (fig. 52, *a*) sau, în cazul general, axele lor cristalografice sînt în poziţii paralele (fig. 52, *b*).

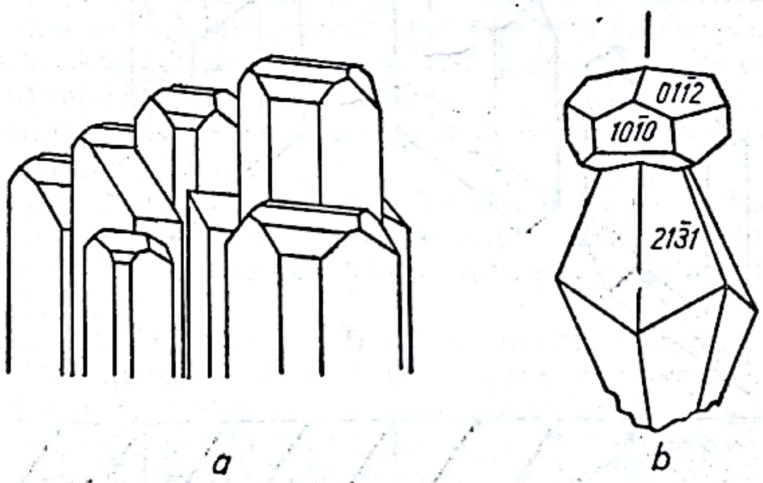


Fig. 52. Concreşteri paralele:
a — cu feţe şi muchii paralele (baritină); *b* — cu axele cristalografice paralele (calcit).

1.5.2. *Concreşteri simetrice (macle)*

Unele minerale, chiar la o examinare superficială, arată că sînt constituite dintr-o asociaţie de cristale cu unghiuri intrînde (fig. 53, *a*) sau cu striaţii orientate diferit (fig. 53, *b*). Observaţiile microscopice permit să se constate că un cristal în aparenţă simplu este totuşi format din părţi diferit orientate din punct de vedere optic.

Această grupare de cristale, numită *maclă*, se face după legi bine determinate. La macle se pot distinge elemente de maclare şi elemente de asociere. Ca *elemente de maclare* se pot distinge (fig. 54, *a*)

* Asocierea speciilor de minerale diferite condiţionată de dispunerea paralelă a anumitor elemente de simetrie ale unui mineral cu anumite elemente de simetrie ale altui mineral, din altă clasă de simetrie sau din alt sistem, se numeşte *epitaxie*.

Scanned with OKEN Scanner

gulate chiar de specii diferite*, uneori fără a prezenta aceeaşi regularitate însă cu constantele cristalografice şi structura planelor reticulare ce se suprapun analoge.

Ca edificii cristaline complexe deosebim: 1) concreşteri (asocieri) paralele; 2) concreşteri simetrice sau macle.

1.5.1. *Concreşteri (asocieri) paralele*

În acest caz diferiţii indivizi ai unui mineral se asociază astfel încît toate feţele şi muchiile unui individ sînt paralele cu muchiile şi feţele corespunzătoare ale celorlalţi indivizi (fig. 52, *a*) sau, în cazul general, axele lor cristalografice sînt în poziţii paralele (fig. 52, *b*).

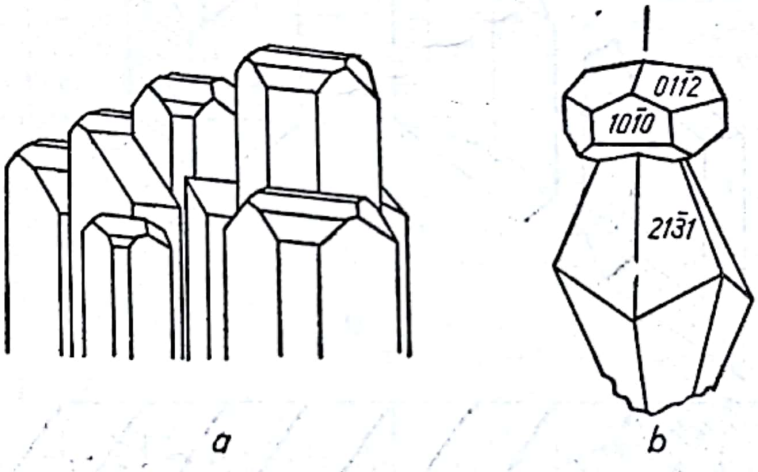


Fig. 52. Concreşteri paralele:
a — cu feţe şi muchii paralele (baritină); *b* — cu axele cristalografice paralele (calcit).

1.5.2. *Concreşteri simetrice (macle)*

Unele minerale, chiar la o examinare superficială, arată că sînt constituite dintr-o asociaţie de cristale cu unghiuri intrînde (fig. 53, *a*) sau cu striaţii orientate diferit (fig. 53, *b*). Observaţiile microscopice permit să se constate că un cristal în aparenţă simplu este totuşi format din părţi diferit orientate din punct de vedere optic.

Această grupare de cristale, numită *maclă*, se face după legi bine determinate. La macle se pot distinge elemente de maclare şi elemente de asociere. Ca *elemente de maclare* se pot distinge (fig. 54, *a*)

* Asocierea speciilor de minerale diferite condiţionată de dispunerea paralelă a anumitor elemente de simetrie ale unui mineral cu anumite elemente de simetrie ale altui mineral, din altă clasă de simetrie sau din alt sistem, se numeşte *epitaxie*.

Scanned with OKEN Scanner

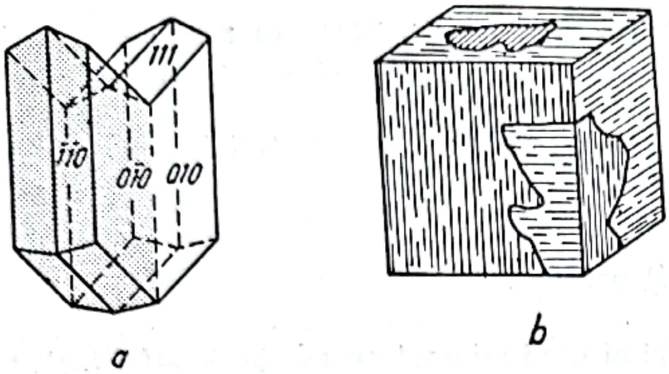


Fig. 53. Asociații simetrice de cristale (macle):
a — cu unghiuri intrînde (gips, coadă de rîndunică); *b* — cu striații orientate diferit pe aceeași față (pirită).

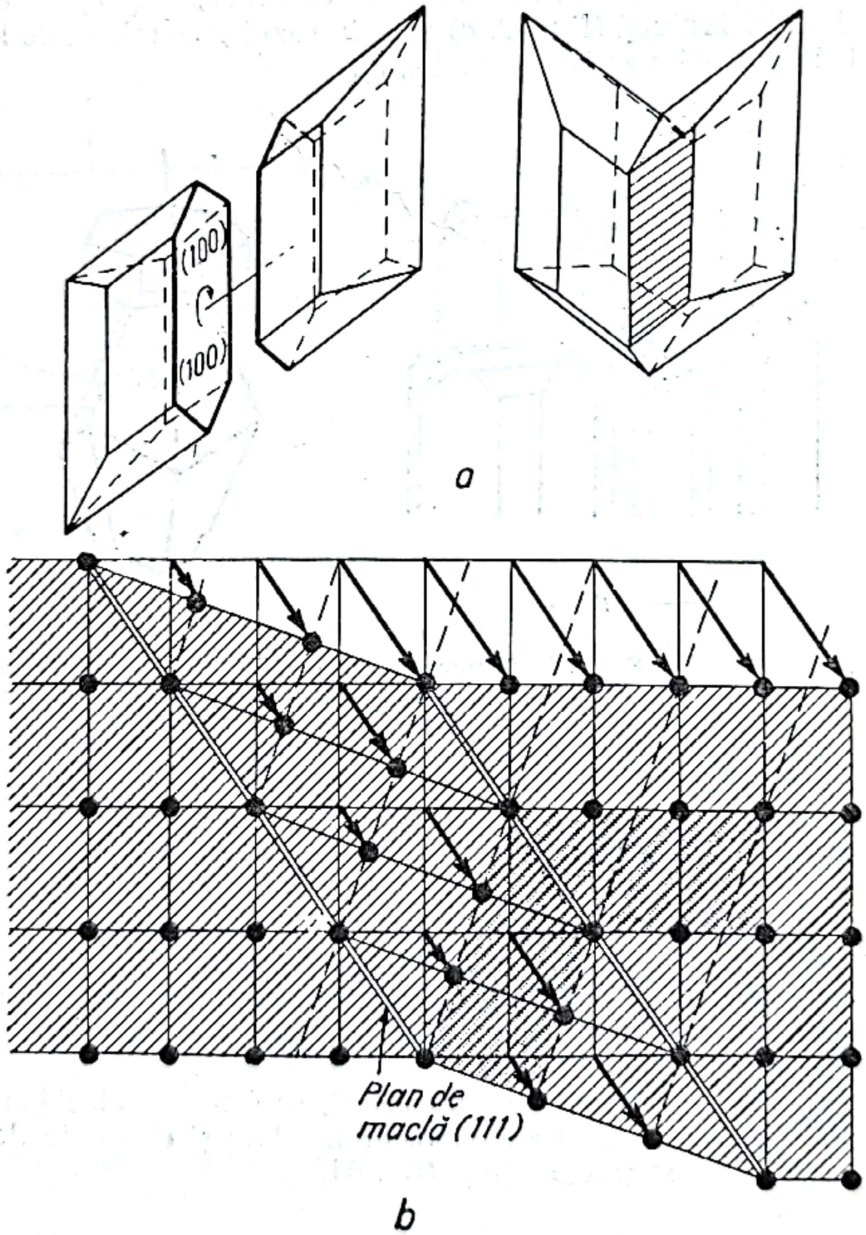


Fig. 54. Elementele unei macle:
a — planul de maclă (100) posibil și macla rezultată; *b* — planul de maclă reticular de mare densitate.

Scanned with OKEN Scanner

— axa de maclă, care poate fi o direcţie paralelă cu muchiile cristalografice sau o direcţie oarecare perpendiculară pe una din feţele cristalului;

— planul de maclă, care poate fi o faţă existentă sau posibilă în cristal.

Elementele de maclare nu pot fi elemente de simetrie, ale cristalului, cu excepţia axei ternare (v. fig. 24). Structural, axa de maclă coincide cu un şir reticular cu parametrii mici, iar planul de maclă corespunde cu un plan reticular de mare densitate (fig. 54, *b*).

Ca *element de asociere* se distinge un plan după care se produce o concreştere simetrică a doi indivizi. Planul poate fi o faţă cristalografică sau un plan oarecare, cu condiţia ca să facă parte dintr-o zonă cristalografică.

După modul concreşterii se pot distinge trei feluri de macle: *macle de juxtapunere* (de alipire sau de hemitropie), macle de penetraţie (pătrundere sau compensaţie) şi macle mimetice.

Macle de juxtapunere. În acest caz, alipirea cristalelor se face după un plan comun celor doi indivizi, care se găsesc în poziţie simetrică faţă de o axă binară. Asemenea macle sînt denumite şi macle prin *hemitropie*.

Axa în jurul căreia se face rotirea de 180° a unei părţi din cristal, poate să fie: a) perpendiculară pe planul de asociere, în care caz avem de-a face cu o hemitropie normală; b) conţinută în planul de asociere, în care caz avem de-a face cu o hemitropie paralelă.

În natură, sînt frecvente maclele de hemitropie normală. La gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) se întîlneşte o asemenea maclă numită *în coadă de rîndunică* (v. fig. 53, *a*). Maclele de hemitropie paralelă se întîlnesc la feldspaţi (v. volumul 2 — feldspaţi).

În cazul maclelor de hemitropie complexă, poziţia celui de al doilea individ se obţine după rotaţii succesive de 180° în jurul unei axe perpendiculare pe planul de alipire şi în jurul unei axe conţinută în acest plan. Alipirea indivizilor maclaţi poate fi repetată de mai multe ori. Astfel, dacă repetarea se face după planele de asociere care corespund unor feţe diferite dar echivalente ale aceluiaş cristal, rezultă *macle ciclice* (de exemplu la rutil, aragonit); dacă repetarea maclei are loc de un număr mare de ori şi după acelaşi plan de maclă, rezultă o *maclă polisintetică* (feldspaţii plagioclazi).

Macle de penetraţie (de pătrundere sau de compensaţie). În acest caz, întrepătrunderea celor doi indivizi maclaţi (care fac parte dintr-o clasă hemiedrică) nu mai arată un plan de asociere bine determinat. Se poate ca în anumite cazuri întrepătrunderea să fie atît de perfectă încît cei doi cristali să apară ca un singur cristal nemaclat. În asemenea cazuri nu se mai pot recunoaşte unghiurile intrînde şi simetria cristalului maclat este de un grad mai superior decît a cristalului nemaclat (fig. 55, *a*).

Prin penetraţie cristalele care fac parte dintr-o clasă hemiedrică se pot macla în aşa fel încît axa de maclă să coincidă cu o fostă axă de simetrie a cristalului nemaclat. De exemplu, macla piritei (doi dodecaedri pentagonali întrepătrunşi) sau macla diamantului (doi tetraedri întrepătrunşi, fig. 55, *a*).

Macle mimetice. În legătură cu maclele de întrepătrundere se întîlnesc şi macle numite *mimetice*. În natură se întîlnesc de multe ori grupuri de cristale maclate cu aspectul unui cristal unic. De exemplu, leucitul cu aspect exterior cubic este constituit din cristale sau lame cristaline birefringente de dimensiuni pînă la submicroscopice, care înainte de maclare posedau o simetrie mai

Scanned with OKEN Scanner

inferioară (fig. 55, *b*, *c*). Prin maclare acest tip de interpătrundere „mimează" o simetrie mai superioară, de obicei a altui sistem cristalin.

Maclele caracteristice fiecărui mineral sînt arătate la descrierea mineralelor.

Geneza maclelor. Maclele pot să se formeze în acelaşi timp cu cristalele care le constituie sau după ce s-au format cristalele constituente, prin fenomene posterioare de presiune sau schimbări de temperatură.

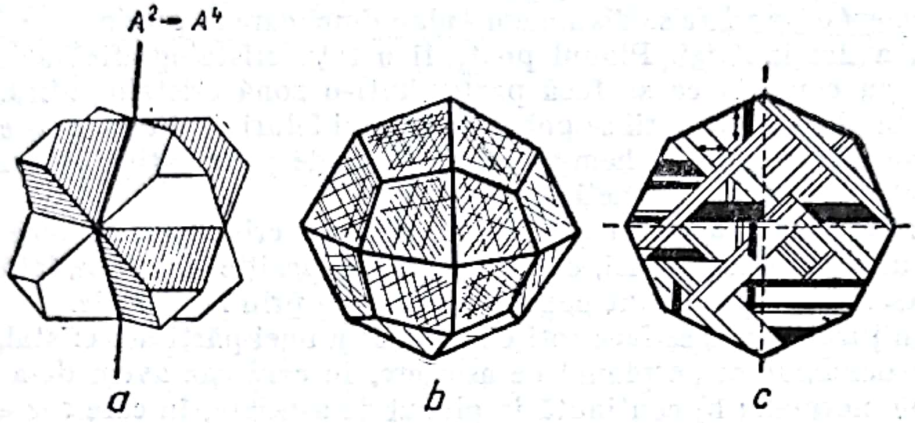


Fig. 55. Macle de penetraţie şi mimetice:
a — macla de penetraţie a diamantului; *b* şi *c* — macla mimetică a leucitului (aspectul exterior şi secţiune microscopică).

Macle primare. Maclele care iau naştere în timpul creşterii cristalelor se numesc *primare.* Se admite că acestea se formează cînd particulele care se adaugă la cristal, datorită unor cauze legate de procesul de cristalizare, îşi schimbă poziţia, luînd o nouă poziţie posibilă de echilibru, care ar fi şi poziţia de maclă. Cauzele care determină noua poziţie de echilibru ar fi de ordin fizico-chimic, de exemplu creşterea viscozităţii magmei din care se separă cristalele, curenţii de convecţie existenţi în interiorul soluţiei magmatice, cristalizarea sub presiune sau altele.

Macle secundare. Acestea se formează după constituirea cristalelor, datorită unor schimbări de presiune (cutări etc.) sau de temperatură. Asemenea macle se pot produce şi în mod experimental. Formarea maclelor mimetice este pusă pe seama variaţiei bruşte a temperaturii.

1.5.3. *Alte aspecte ale edificiilor cristaline*

În afară de mineralele maclate, în natură se întîlnesc minerale care cristalizează sub formă de concreşteri regulate ale unui aceluiaşi mineral, constituite din fibre aranjate radiar. Asemenea concreşteri poartă numele de *sferolite* şi iau naştere în urma unei cristalizări rapide dintr-un mediu izotrop. Se cunosc concreşteri de fosforite, limonite etc. În general substanţele coloidale se prezintă în astfel de forme (de ex. calcedonia).

De asemenea natura oferă şi cristale cu aspect *scheletic* (v. fig. 2). Acestea sînt formaţiuni monocristaline, care, în anumite condiţii de creştere, se pot transforma în cristale obişnuite. Un exemplu tipic de schelete naturale îl

Scanned with OKEN Scanner

oferă steluţele de zăpadă (v. fig. 2). Uneori scheletele se pot aglomera în forme *arborescente* şi dau naştere la aşa-numitele *dendrite* (v. fig. 2). Sub asemenea forme cristalizează adesea elementele native: cuprul, aurul, argintul.

2. Structura internă a cristalelor (mineralelor)

Esenţa stării cristaline o vedem astăzi în ordonarea atomilor în reţelele spaţiale, adică în configuraţii cu periodicitate riguroasă. Toate proprietăţile cristalelor se interpretează uşor dacă le considerăm drept consecinţe ale acestei configuraţii reticulare.

2.1 Consideraţii ipotetice

Pentru explicarea structurii interne a cristalelor au fost emise mai multe teorii, dintre care prezentăm, pe scurt, ipotezele formulate de Haüy şi Bravais.

Ipoteza lui Haüy. Încercînd să explice structura cristalelor pe baza proprietăţii de clivaj, Haüy a conchis că diviziunea unui cristal prin clivaj nu este posibilă la infinit, ci ea trebuie să se oprească undeva la o ultimă particulă cu o formă paralelipipedică, variabilă cu sistemul în care cristalizează substanţa. Particula a fost numită de Haüy „moleculă integrantă". În cazul celei mai înalte simetrii posibile la cristale, forma paralelipipedică a moleculei integrante este cubul. Din ipoteza lui Haüy rezultă că un corp cristalin este constituit dintr-o infinitate de astfel de molecule integrante clădite una lîngă alta sau una peste alta (fig. 56).

Prin procese de concrescenţă sau descrescenţă a moleculelor integrante ar rezulta edificii cristaline cu aspecte diferite. Astfel, galena, al cărui clivaj este paralel cu feţele de cub, prezintă o aşezare regulată a moleculelor integrante, în aşa fel încît prin procesul de concrescenţă sau descrescenţă rezultă cubul de galenă; octaedrul ar rezulta prin aşezarea moleculelor integrante ca în fig. 56, *a*, iar dodecaedrul romboidal ar fi format prin aşezarea moleculelor integrante ca în fig. 56, *b*.

Din felul cum explică Haüy structura internă a substanţei cristalizate rezultă că ea ar avea o structură continuă. Sînt însă multe fenomene care indică faptul că o structură cristalină ar putea fi discontinuă, adică ar putea fi constituită din particule distanţate şi prin urmare înconjurate de vid. În adevăr, dacă supunem o bucată de fier la o temperatură mai scăzută aceasta se contractă, iar dacă o supunem la temperatură mai ridicată se dilată. Fenomenul sugerează ideea că înainte de contractare materia n-ar fi umplut spaţiul în întregime, ci că au mai rămas goluri care ar putea fi reduse prin contractare şi mărite prin dilatare.

Cel dintîi care combină această concepţie cu noţiunea nou creată a atomului chimic şi consideră substanţa cristalizată ca o reţea spaţială formată din atomi chimici a fost fizicianul Ludwig August Seeber (1793—1855). Depăşind

Scanned with OKEN Scanner

concepţia pur geometrică, el consideră că distanţele dintre atomi sînt determinate de forţele care acţionează între ei şi că elasticitatea şi dilatarea termică (care nu puteau fi explicate prin teoria moleculei integrante a lui Haüy) sînt legate de acestea. În adevăr, concepţiile asupra solidului au evoluat,

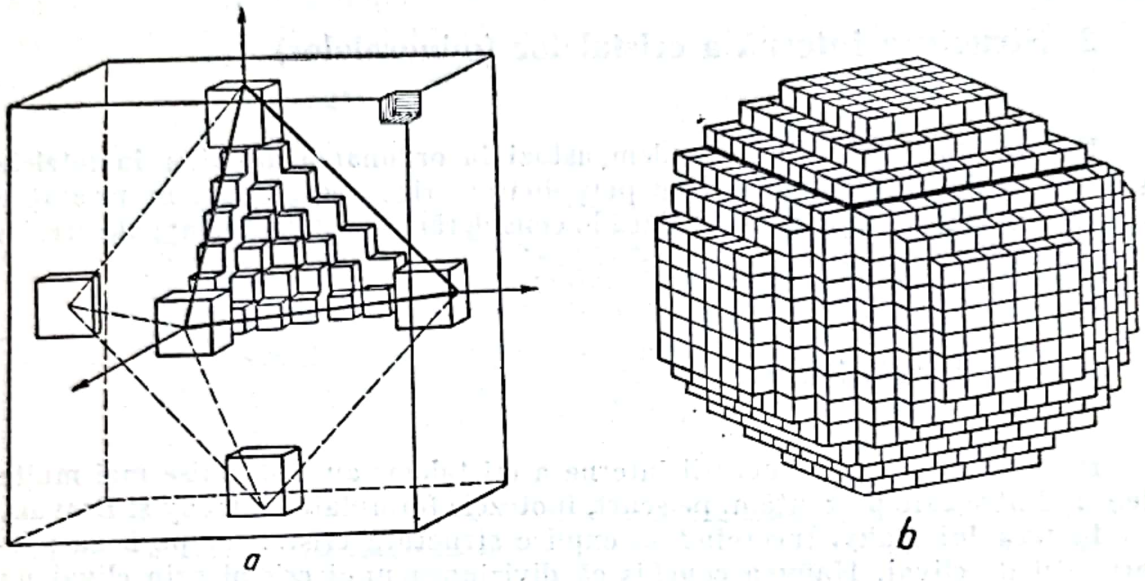


Fig. 56. Aşezarea moleculelor integrante într-un edificiu cristalin:
a — octaedru; *b* — dodecaedru romboidal.

în sensul că s-a putut arăta în mod convingător că acestea sînt, ca şi lichidele şi gazele, constituite din molecule despărţite între ele prin aceleaşi spaţii intermoleculare. În cazul cristalelor însă aceste particule au fost numite *molecule cristaline*.

Ipoteza lui Bravais. Mai tîrziu, Bravais a atribuit particulelor constituente ale edificiului cristalin forme de sfere (fig, 57, *a*), pe care le-a redus la puncte care să simbolizeze centrul de gravitate (fig. 57, *b*). În anul 1850 el a dedus

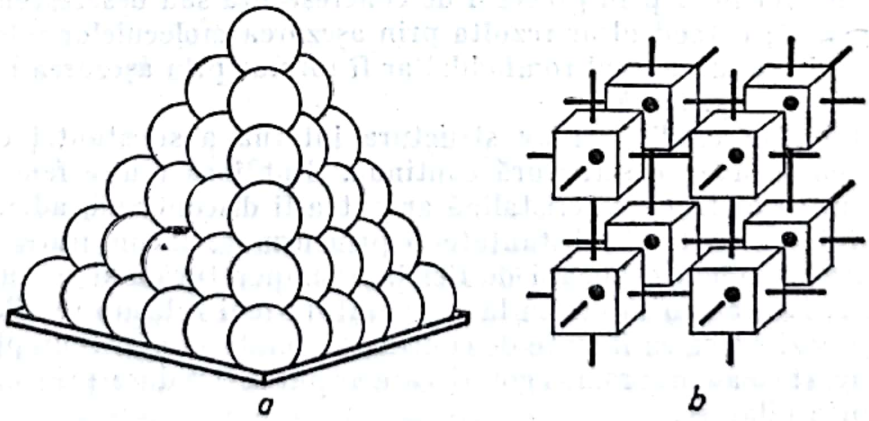


Fig. 57. Reprezentarea particulelor constituente ale unui cristal în concepţia lui Bravais:
a — dispoziţia particulelor sferice; *b* — reprezentarea punctuală a unei reţele cubice.

cele 14 tipuri de reţele spaţiale care-i poartă numele şi care se pot forma doar prin translaţia unui punct, fără a recurge la operaţiile de suprapunere, cum se demonstra în matematica reţelelor spaţiale. Cristalele fiind corpuri omogene se dovedeşte că pentru o particulă din interiorul cristalului se va găsi un număr mare de particule apropiate care nu se vor distinge unele de altele prin nici o proprietate. Considerînd astfel cristalul, constatăm că o dreaptă dusă într-o anumită direcţie, de exemplu A_0A_x, pe faţa sau în interiorul său, va întîlni o serie de particule care nu se vor putea deosebi prin nici o proprietate. Distanţele dintre particule, luate în mod consecutiv, de-a lungul acestei drepte, vor fi aceleaşi. Printr-o operaţie de translaţie particulele astfel distribuite vor constitui un şir sau o dreaptă reticulară (fig. 58)

$$A_0\ A_1\ A_2\ A_3, \ldots A_{x-1} \ldots A_x,$$

în care nici o altă particulă nu va mai putea fi întîlnită.

Distanţa $A_0A_1=A_1A_2=A_2A_3= \ldots A_{x-1}A_x=a$ se numeşte *parametrul şirului reticular* sau a dreptei reticulare.

Considerînd particula A_0 ca origine şi urmărind din această particulă un alt şir reticular, într-o altă direcţie, de exemplu A_0A_y (fig. 58), vom întîlni alte particule

$$A_0,\ A_0^1,\ A_0^2\ A_0^3 \ldots A_0^{y-1}A_y,$$

cu distanţa dintre ele egală cu a sau cu un alt parametru de exemplu b.

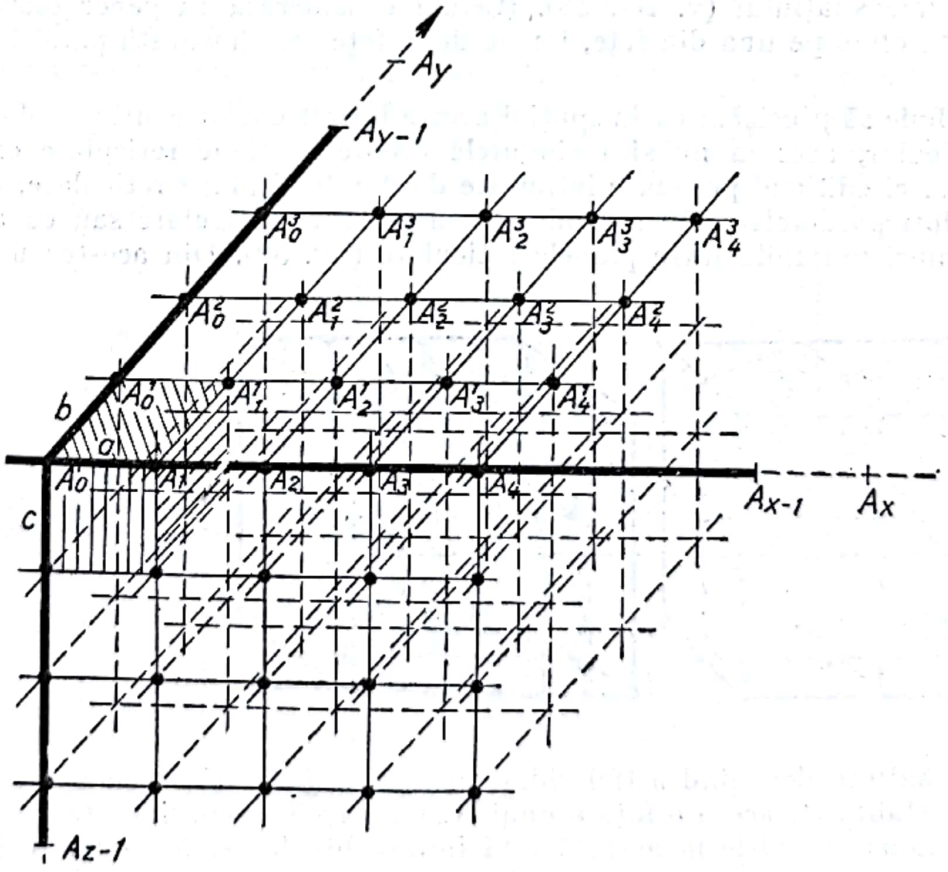


Fig. 58. Şiruri, plane şi reţea reticulare la un poliedru cristalin.

Dacă admitem acum o translaţie a şirului reticular $A_0A_0^1A_0^2A_0^3A_0^4 \ldots A_y^n$ paralel cu el însuşi în direcţia A_x în aşa fel ca particula A_0 deplasîndu-se în această direcţie cu acelaşi parametru să treacă tot timpul succesiv prin punctele primului şir reticular $A_0A_1A_2A_3 \ldots A_{x-1}A_x$, atunci obţinem din nou o aranjare regulată a particulelor, însă de data aceasta într-un acelaşi plan, constituind o *reţea plană* sau o reţea bidimensională. Un ochi al acestei reţele, de exemplu ochiul $A_0A_0^1A_1^1A_1$ (în fig. 58 haşurat oblic) se numeşte *poligon generator* iar punctele întregii reţele aflate la intersecţia celor două direcţii prinse în acest plan se numesc *nodurile reţelei* bidimensionale.

Considerînd din nou particula A_0 ca origine şi dacă din această particulă urmărim un alt şir sau dreaptă reticulară într-o a treia direcţie, de exemplu în direcţia A_0A_z (fig. 58), vom întîlni din nou o serie de alte particule, echidistanţate cu un parametru c, a cărui valoare poate să fie egală cu primii doi parametri sau numai cu unul din ei sau complet diferiţi între ei.

Dacă admitem însă o translaţie a reţelei plane (a cărei parametri au fost a şi b) paralel cu ea însăşi în direcţia A_z, în aşa fel ca nodul A_0 mişcîndu-se în această direcţie să se găsească tot timpul distanţat de el însuşi cu parametrul c, obţinem din nou o aranjare regulată a particulelor, însă într-un spaţiu tridimensional, constituind o *reţea în spaţiu*. Un ochi al reţelei tridimensionale constituie *celula generatoare*, pentru motivul că întreaga reţea nodală poate fi considerată ca rezultatul unei translaţii la infinit a acestei celule cu cele trei direcţii ale spaţiului (v. fig. 58). (Celula considerată ca generatoare apare haşurată oblic pe una din feţe, iar pe două feţe este haşurată paralel cu muchiile).

Trebuie să precizăm că în spaţiul acesta infinit dar discontinuu al edificiului reticular, acestea nu sînt singurele drepte şi plane reticulare existente în reţea, ci edificiul posedă o infinitate de drepte şi plane reticulare, cu variate valori parametrale între nodurile unei drepte reticulare sau cu distanţe şi unghiuri variabile între planele reticulare (fig. 59). Din acestea unele pot

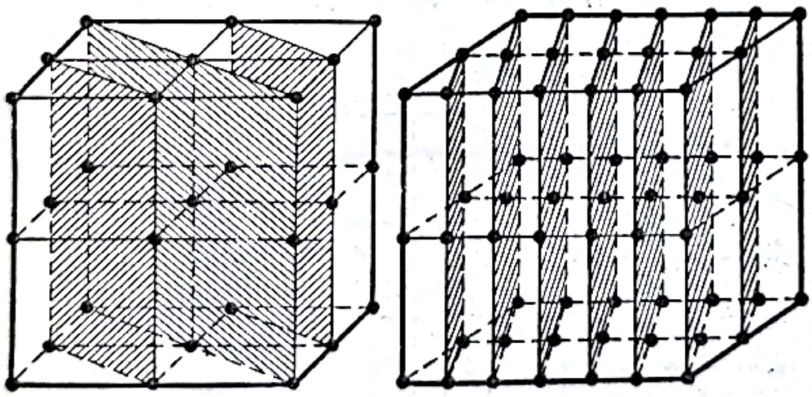


Fig. 59. Drepte şi plane reticulare cu valori variabile.

să-l delimiteze devenind astfel chiar feţele exterioare ale unui oarecare poliedru cristalin. De aceea o faţă a unui cristalin trebuie considerată fără limite, toate planele paralele la această faţă fiind echivalente. Numai direcţia feţei în raport cu un sistem axial este importantă.

Scanned with OKEN Scanner

O faţă a unui cristal este deci dată dacă se cunoaşte intersecţia sa cu o sferă sau dacă se cunoaşte intersecţia normalei sale cu o suprafaţă fixă plană sau sferică.

În ceea ce priveşte structura reticulară a cristalului sînt de reţinut următoarele:

1. Orice plan reticular poate fi determinat prin parametrii consideraţi pe trei şiruri reticulare, care vor fi între ei într-un raport raţional în general de forma $ma : nb : pc$.

2. Orice faţă de cristal existentă sau posibilă este un plan reticular.

3. Orice şir sau dreaptă reticulară ar putea fi: o muchie existentă sau posibilă; o intersecţie a două plane reticulare şi reciproc.

4. Orice colţ al reţelei va putea rezulta din intersecţia a trei şiruri reticulare sau din intersecţia a trei plane reticulare.

5. Orice colţ al reţelei poate reprezenta: un nod prin care poate trece în orice moment o infinitate de şiruri reticulare (sau plane reticulare) şi, reciproc, orice nod al reţelei poate reprezenta un colţ. Orice colţ al reţelei — respectiv nod — poate reprezenta originea fie a unui sistem cartezian prin care pot trece la un moment dat, sub unghiuri diferite, un sistem de axe la care din punct de vedere geometric pot fi raportate planele reticulare eventual feţele de cristal.

Consecinţa imediată care se impune din aceste consideraţii este că feţele de cristal fiind de obicei plane reticulare de mare densitate, şi feţele de clivaj sînt plane reticulare de mare densitate.

Simetria reticulară. În ceea ce priveşte simetria reţelei se observă că:

1. Orice plan reticular admite un centru de simetrie sau de inversiune.

2. Din punctul de vedere al simetriei bilaterale, orice plan reticular admite o serie de plane paralele, care pentru reţeaua infinită pot fi plane de simetrie prin oglindire sau de oglindire cu translaţie (fig. 60), iar pentru poliedrul

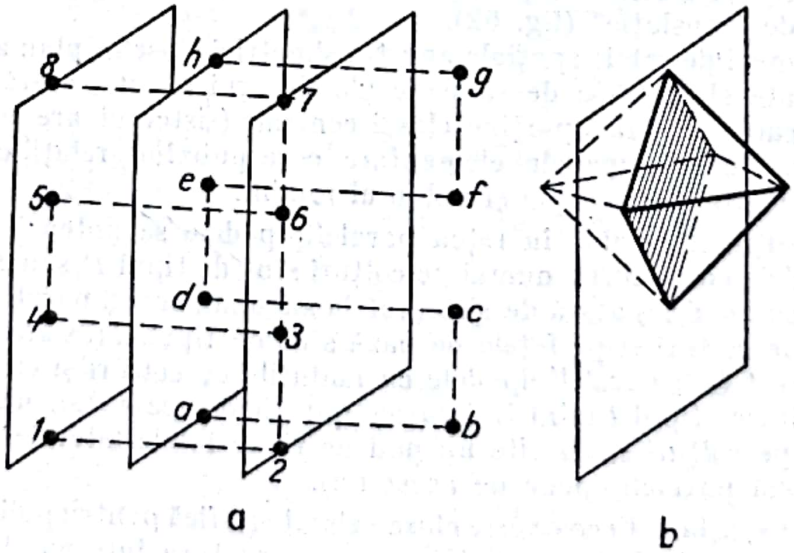


Fig. 60. Plane de simetrie:
a — plane de simetrie prin oglindire cu translaţie; *b* — plan de simetrie a poliedrului cristalin.

Scanned with OKEN Scanner

cristalin delimitat de plane reticulare (respectiv de feţele sale) pot fi simple plane de simetrie.

3. Din punctul de vedere al simetriei axiale se constată că un şir reticular poate fi: o axă de simetrie a reţelei infinite cu caracter helicoidal stînga sau dreapta (fig. 61, *a*), adică axă complexă de simetrie (rotire cu translaţie), iar pentru poliedrul cristalin delimitat de plane reticulare respectiv de feţele sale), acesta este o simplă axă de simetrie (fig. 61, *b*).

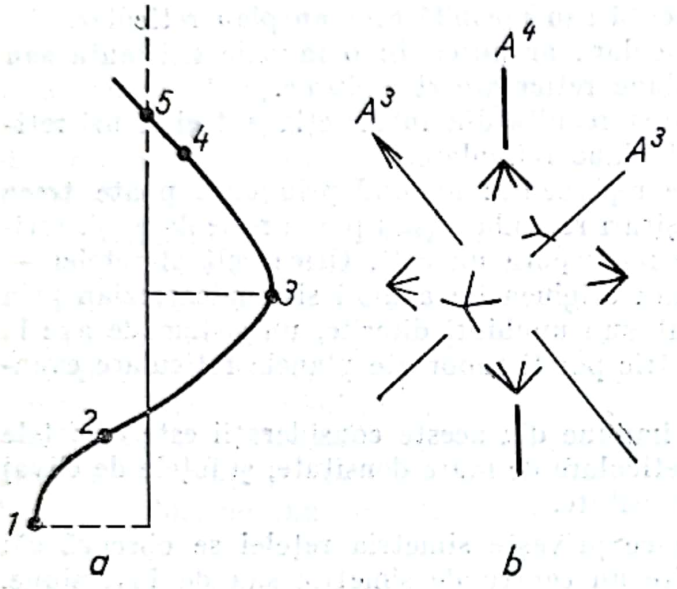


Fig. 61. Şiruri reticulare ca axe de simetrie:
a — axă elicoidală; *b* — axă simplă.

Paralelipipede elementare. Bravais, avînd în vedere simetria posibilă a structurilor reticulare în raport cu simetria cunoscută a celor şapte sisteme cristaline, a arătat că reţelele atribuite cristalelor pot lua naştere prin repetarea a 14 tipuri de celule, pe care le-a numit „paralelipipede elementare“ sau „grupe de translaţie“ (fig. 62).

Cele 14 tipuri de reţele spaţiale aparţin simetriei claselor plan axiale (holoedrice) cu toate elementele de simetrie ale fiecărui sistem, afară de sistemul triclinic la care reţeaua aparţine clasei centrale (sistemul are numai centru de simetrie). Paralelipipedele elementare corespunzînd relaţiilor axiale ale fiecărui sistem trebuie să aibă şi volumul minim.

După poziţia nodurilor în reţea paralelipipedele se notează astfel: toate paralelipipedele cu nodurile numai pe colţuri sînt de tipul *P* sau *R* (aparţinînd sistemului romboedric) afară de sistemul hexagonal, deci 6 paralelipipede; cele cu nodurile pe colţuri şi pe feţele de bază sînt de tipul *C* (există trei paralelipipede de acest fel); paralelipipedele cu nodurile pe colţuri şi cu cîte un nod în interior sînt de tipul *I* (sînt trei paralelipipede de acest tip); paralelipipedele cu nodurile pe colţuri şi cu cîte un nod pe toate feţele laterale sînt de tipul *F* (există două paralelipipede de acest fel).

Grupările spaţiale. Ceea ce este clasa cristalografică pentru poliedrele cristaline este grupa reticulară (spaţială) pentru structura internă. Deducerea pe cale matematică a celor 230 grupe spaţiale (tabelul 3) a fost făcută mai întîi de E.S. Feodorov şi apoi de Schoenflies şi de Barlow. Ei au stabilit 230 combi-

Scanned with OKEN Scanner

naţii posibile de elemente de simetrie compuse din translaţie, rotaţie simplă şi helicoidală, reflexie simplă sau cu alunecare, rotaţie cu reflexie, inversiune, obţinînd astfel toate grupările regulate de puncte admisibile. Fiecare din aceste grupări are simetria sa caracteristică.

Un studiu amănunţit a arătat însă că în plan există numai 17 grupări diferite. Grupările regulate în spaţiu joacă un rol important în structura internă a cristalelor. Grupele spaţiale se repartizează la cele 32 de clase cristalografice cunoscute la poliedrele cristaline, variind între 1 pînă la maximum 28.

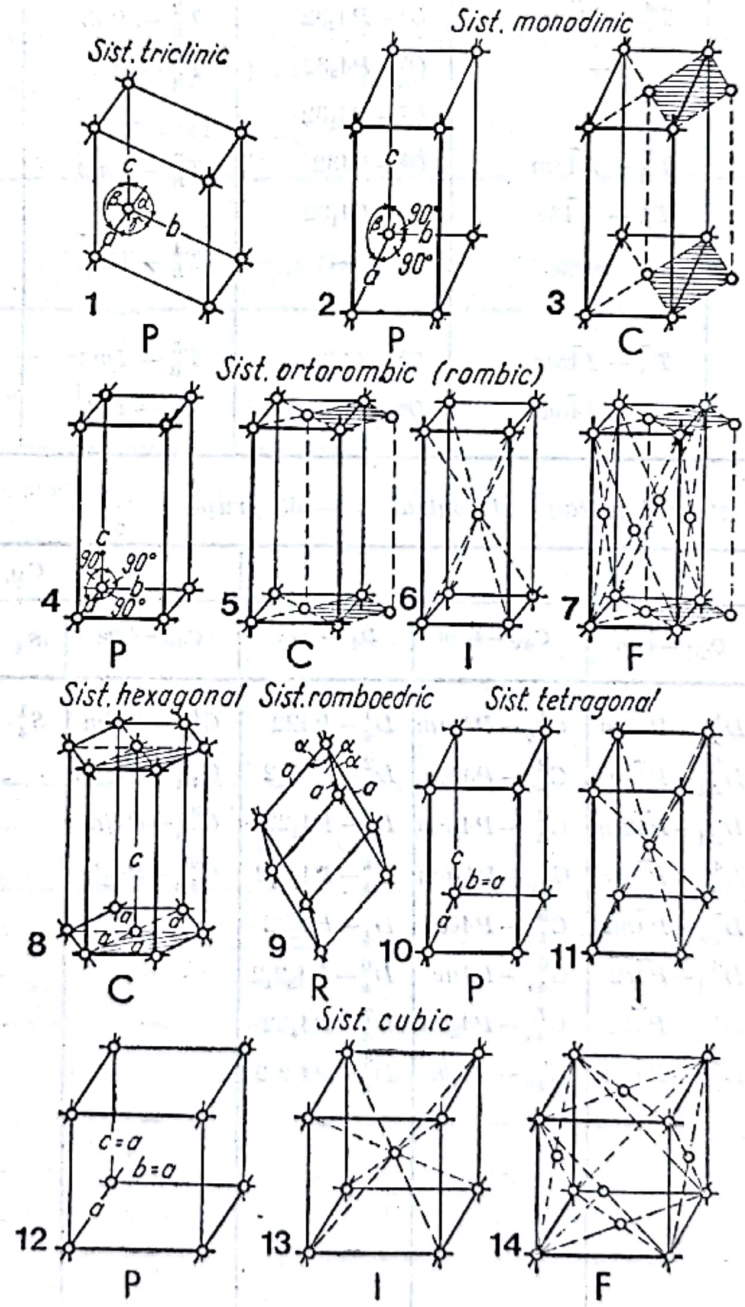


Fig. 62. Paralelipipedele elementare Bravais cu simbolurile $P(R)$, C, I, F, [A=(100), B=010].

Grupele spațiale ale sistemelor cristaline *Tabelul 3.*

Sistemul cubic (36 grupe)

	$O_h - m3m$			$T_h - m3$	
	$O_h - m3m$	$T_d - \bar{4}3m$	$O - 432$	$T_h - m3$	$T - 23$
P	$O_h^1 - Pm3m$	$T_d^1 - P\bar{4}3m$	$O^1 - P432$	$T_h^1 - Pm3$	$T^1 - P23$
P	$O_h^2 - Pn3n$	$T_d^4 - P\bar{4}3n$	$O^2 - P4_232$	$T_h^2 - Pn3$	$T^4 - P2_13$
P	$O_h^3 - Pm3n$	—	$O^6 - P4_332$	$T_h^6 - Pa3$	—
P	$O_h^4 - Pn3m$	—	$O^7 - P4_132$	—	—
F	$O_h^5 - Fm3m$	$T_d^2 - F\bar{4}3m$	$O^3 - F432$	$T_h^3 - Fm3$	$T^2 - F23$
F	$O_h^6 - Fm3c$	$T_d^5 - F\bar{4}3c$	$O_4 - F4_132$	—	—
F	$O_h^7 - Fd3m$	—	—	$T_h^4 - Fd3$	—
F	$O_h^8 - Fd3c$	—	—	—	—
I	$O_h^9 - Im3m$	$T_d^3 - I\bar{4}3m$	$O^5 - I432$	$T_h^5 - Im3$	$T^3 - I23$
I	$O_h^{10} - Ia3d$	$T_d^6 - I\bar{4}3d$	$O^8 - I4_132$	$T_h^7 - Ia3$	$T^5 - I2_13$

Sistemul tetragonal (patratic) — 68 grupe

	D_{4h}				C_{4h}		
	$D_{4h} - P/mmm$	$D_{2d} - \bar{4}2m$	$C_{4v} - 4mm$	$D_4 - 422$	$C_{4h} - 4/m$	$S_4 - \bar{4}$	$C_4 - 4$
P	$D_{4h}^1 - P4/mmm$	$D_{2d}^1 - P\bar{4}2m$	$C_{4v}^1 - P4mm$	$D_4^1 - P422$	$C_{4h}^1 - P4/m$	$S_4^1 - P\bar{4}$	$C_4^1 - P4$
P	$D_{4h}^2 - P4/mcc$	$D_{2d}^2 - P\bar{4}2c$	$C_{4v}^2 - P4bm$	$D_4^2 - P42_12$	$C_{4h}^2 - P4_2/m$	—	$C_4^2 - P4_1$
P	$D_{4h}^3 - P4/nbm$	$D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$	$C_{4v}^3 - P4_2cm$	$D_4^3 - P4_122$	$C_{4h}^3 - P4/n$	—	$C_4^3 - P4_2$
P	$D_{4h}^4 - P4/nnc$	$D_{2d}^4 - P\bar{4}2_1c$	$C_{4v}^4 - P4_2nm$	$D_4^4 - P4_12_12$	$C_{4h}^4 - P4_2/n$	—	$C_4^4 - P4_3$
P	$D_{4h}^5 - P4/mbm$	$D_{2d}^5 - P\bar{4}m2$	$C_{4v}^5 - P4cc$	$D_4^5 - P4_222$	—	—	—
P	$D_{4h}^6 - P4/mnc$	$D_{2d}^6 - P\bar{4}c2$	$C_{4v}^6 - P4nc$	$D_4^6 - P4_22_12$	—	—	—
P	$D_{4h}^7 - P4/nmm$	$D_{d2}^7 - P\bar{4}b2$	$C_{4v}^7 - P4_2mc$	$D_4^7 - P4_322$	—	—	—
P	$D_{4h}^8 - P4/ncc$	$D_{2d}^8 - P\bar{4}n2$	$C_{4v}^8 - P4_2bc$	$D_4^8 - P4_32_12$	—	—	—
P	$D_{4h}^9 - 4_2/mmc$	—	—	—	—	—	—
P	$D_{4h}^{10} - P4_2/mcm$	—	—	—	—	—	—
P	$D_{4h}^{11} - P4_2/nbc$	—	—	—	—	—	—
P	$D_{4h}^{12} - P4_2/nnm$	—	—	—	—	—	—
P	$D_{4h}^{13} - P4_2/mbc$	—	—	—	—	—	—
P	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	—	—	—	—	—	—
P	$D_{4h}^{15} - P4_2/nmc$	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3 (continuare)

	D_{4h}				C_{4h}		
	$D_{4h}-P/mmm$	$D_{2d}-\bar{4}2m$	$C_{4v}-4mm$	D_4-422	$C_{4h}-4/m$	$S_4-\bar{4}$	C_4-4
P	$D_{4h}^{16}-P4_2/ncm$	—	—	—	—	—	—
I	$D_{4h}^{17}-I4/mmm$	$D_{2d}^{9}-I\bar{4}m2$	$C_{4v}^{9}-I4mm$	$D_4^{9}-I422$	$C_{4h}^{5}-I4/m$	$S_{4h}^{2}-I\bar{4}$	$C_4^{5}-I4$
I	$D_{4h}^{18}-I4/mcm$	$D_{2d}^{10}-I\bar{4}c2$	$C_{4v}^{10}-I4cm$	$D_4^{10}-I4_122$	$C_{4h}^{6}-I4_1/a$	—	$C_4^{6}-I4_1$
I	$D_{4h}^{19}-I4/_1amd$	$D_{2d}^{11}-I\bar{4}2m$	$C_{4v}^{11}-I4_1md$	—	—	—	—
I	$D_{4h}^{20}-I4_1/acd$	$D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$	$C_{4v}^{12}-I4_1cd$	—	—	—	—

Sistemul Hexagonal — 27 grupe

	D_{6h}				C_{6h}		
	$D_{6h}-6/m\,m\,m$	$D_{3h}-\bar{6}m2$	$C_{6v}-6m\,m$	D_6-622	$C_{6h}-6/m$	$C_{6h}-\bar{6}$	C_6-6
P	$D_{6h}^{1}-P6/mmm$	$D_{3h}^{1}-P\bar{6}m2$	$C_{6v}^{1}-P6mm$	$D_6^{1}-P622$	$C_{6h}^{1}-P6/m$	$C_{3h}^{1}-P\bar{6}$	$C_6^{1}-P6$
P	$D_{6h}^{2}-P6/mcc$	$D_{3k}^{2}-P\bar{6}c2$	$C_{6v}^{2}-P6cc$	$D_6^{2}-P6_122$	$C_{6h}^{2}-P6_3/m$	—	$C_6^{2}-P6_1$
P	$D_{6h}^{3}-P6_3/mcm$	$D_{3h}^{3}-P\bar{6}2m$	$C_{6v}^{3}-P6_3cm$	$D_6^{3}-P6_522$	—	—	$C_6^{3}-P6_5$
P	$D_{6h}^{4}-P6_3/mmm$	$D_{3h}^{4}-P\bar{6}2c$	$C_{6v}^{4}-P6_3mc$	$D_6^{4}-P6_222$	—	—	$C_6^{4}-P6_2$
P	—	—	—	$D_6^{5}-P6_422$	—	—	$C_6^{5}-P6_4$
P	—	—	—	$D_6^{6}-P6_322$	—	—	$C_6^{6}-P6_3$

Sistemul romboedric — 25 grupe

	D_{3d}			C_{3i}	
	$D_{3d}-\bar{3}m$	$C_{3v}-3m$	D_3-32	$C_{3i}-\bar{3}$	C_3-3
P	$D_{3d}^{1}-P\bar{3}1m$	$C_{3v}^{1}-P3m1$	$D_3^{1}-P312$	$C_{3i}^{1}-P\bar{3}$	$C_3^{1}-P3$
P	$D_{3d}^{2}-P\bar{3}1c$	$C_{3v}^{2}-P31m$	$D_3^{2}-P321$	—	$C_3^{2}-P3_1$
P	$D_{3d}^{3}-P\bar{3}m1$	$C_{3v}^{3}-P3c1$	$D_3^{3}-P3_112$	—	$C_3^{3}-P3_2$
P	$D_{3d}^{4}-P\bar{3}c1$	$C_{3v}^{4}-P31c$	$D_3^{4}-P3_121$	—	—
P	—	—	$D_3^{5}-P3_212$	—	—
P	—	—	$D_3^{6}-P3_221$	—	—
R	$D_{3d}^{5}-R\bar{3}m$	$C_{3v}^{5}-R3m$	$D_3^{7}-R32$	$C_{3i}^{2}-R\bar{3}$	$C_3^{4}-R3$
R	$D_{3d}^{6}-R\bar{3}c$	$C_{3v}^{6}-R3c$	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3 (continuare)

Sistemul ortorombic (rombic) — 59 grupe

	D_{2h}				D_{2h}		
	$D_{2h}-mmm$	$C_{2v}-mm2$	D_1-222		$D_{2h}-mmm$	$C_{2v}-mm2$	D_2-222
P	D_{2h}^1-Pmmm	C_{2v}^1-Pmm2	D_2^1-P222	P	$D_{2h}^{14}-Pbcn$	—	—
P	D_{2h}^2-Pnnn	$C_{2v}^2-Pmc2_1$	$D_2^2-P222_1$	P	$D_{2h}^{14}-Pnca$	—	—
P	—	$C_{2v}^2-Pcm2_1$	—	P	$D_{2h}^{14}-Pbna$	—	—
P	D_{2h}^3-Pccm	C_{2v}^3-Pcc2	$D_2^3-P2_12_12$	P	$D_{2h}^{14}-Pcnb$	—	—
P	D_{2h}^3-Pmaa	—	—	P	$D_{2h}^{14}-Pcan$	—	—
P	D_{2h}^3-Pbmb	—	—	P	$D_{2h}^{14}-Pnab$	—	—
P	D_{2h}^4-Pban	C_{2v}^4-Pma2	$D_2^4-P2_12_12_1$	P	$D_{2h}^{15}-Pbca$	—	—
P	D_{2h}^4-Pncb	C_{2v}^4-Pbm2	—	P	$D_{2h}^{15}-Pcab$	—	—
P	D_{2h}^4-Pcna	—	—	P	$D_{2h}^{16}-Pnma$	—	—
P	D_{2h}^5-Pmma	$C_{2v}^5-Pca2_1$	—	P	$D_{2h}^{16}-Pbnm$	—	—
P	D_{2h}^5-Pbmm	$C_{2v}^5-Pbc2_1$	—	P	$D_{2h}^{16}-Pmcn$	—	—
P	D_{2h}^5-Pmcm	—	—	P	$D_{2h}^{16}-Pnam$	—	—
P	D_{2h}^5-Pmam	—	—	P	$D_{2h}^{16}-Pmnb$	—	—
P	D_{2h}^5-Pmmb	—	—	P	$D_{2h}^{16}-Pcmn$	—	—
P	D_{2h}^5-Pcmm	—	—				
P	D_{2h}^6-Pnna	C_{2v}^6-Pnc2	—	C	$D_{2h}^{17}-Cmcm$	$C_{2v}^{11}-Cmm2$	$D_2^5-C222_1$
P	D_{2h}^6-Pbnn	C_{2v}^6-Pcn2	—	C	$D_{2h}^{17}-Ccmm$	—	—
P	D_{2h}^6-Pncn	—	—	C	$D_{2h}^{18}-Cmca$	$C_{2v}^{12}-Cmc2_1$	D_2^6-C222
P	D_{2h}^6-Pnan	—	—	C	$D_{2h}^{18}-Ccmb$	$C_{2v}^{12}-Ccm2_1$	—
P	D_{2h}^6-Pnnb	—	—	C	$D_{2h}^{19}-Cmmm$	$C_{2v}^{13}-Ccc2$	—
P	D_{2h}^6-Pcnn	—	—	C	$D_{2h}^{20}-Cccm$	—	—
P	D_{2h}^7-Pmna	$C_{2v}^7-Pmn2_1$	—	C	$D_{2h}^{21}-Cmma$	—	—
P	D_{2h}^7-Pbmn	$C_{2v}^7-Pnm2_1$	—	C	$D_{2h}^{21}-Cmmc$	—	—
P	D_{2h}^7-Pncm	—	—	C	$D_{2h}^{22}-Ccca$	—	—
P	D_{2h}^7-Pman	—	—	C	$D_{2h}^{22}-Cccb$	—	—
P	D_{2h}^7-Pnmb	—	—				
P	D_{2h}^7-Pcnm	—	—	(A)	—	$C_{2v}^{14}-Amm2$	—
P	D_{2h}^8-Pcca	C_{2v}^8-Pba2	—	(A)	—	$C_{2v}^{14}-Bmm2$	—
P	D_{2h}^8-Pbaa	—	—	(A)	—	$C_{2v}^{15}-Abm2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3 (continuare)

	D_{2h}				D_{2h}		
	$D_{2h}-mmm$	$C_{2v}-mm2$	D_2-222		$D_{2h}-mmm$	$C_{2v}-mm2$	D_2-222
P	$D_{2h}^{8}-Pbcb$	—	—	(A)	—	$C_{2v}^{15}-Bma2$	—
P	$D_{2h}^{8}-Pbab$	—	—	(A)	—	$C_{2o}^{16}-Ama2$	—
P	$D_{2h}^{8}-Pccb$	—	—	(A)	—	$C_{2v}^{16}-Bbm2$	—
P	$D_{2h}^{8}-Pcaa$	—	—	(A)	—	$C_{2v}^{17}-Aba2$	—
P	$D_{2h}^{9}-Pbam$	$C_{2v}^{9}-Pna2_1$	—	(A)	—	$C_{2v}^{17}-Bba2$	—
P	$D_{2h}^{9}-Pmcb$	$C_{2v}^{9}-Pbn2_1$	—				
P	$D_{2h}^{9}-Pcma$	—	—	F	$D_{2h}^{23}-Fmma$	$C_{2v}^{18}-Fmm2$	$D_2^{7}-F222$
P	$D_{2h}^{10}-Pccn$	$C_{2v}^{10}-Pnn2$	—	F	$D_{2h}^{24}-Fddd$	$C_{2v}^{19}-Fdd2$	—
P	$D_{2h}^{10}-Pnaa$	—	—				
P	$D_{2h}^{10}-Pbnb$	—	—	I	$D_{2h}^{25}-Immm$	$C_{2v}^{20}-Imm2$	$D_2^{8}-I222$
P	$D_{2h}^{11}-Pbcm$	—	—	I	$D_{2h}^{26}-Ibam$	$C_{2v}^{21}-Iba2$	$D_2^{9}-I2_12_12_1$
P	$D_{2h}^{11}-Pmca$	—	—	I	$D_{2h}^{26}-Imcb$	—	—
P	$D_{2h}^{11}-Pbma$	—	—	I	$D_{2h}^{26}-Icma$	—	—
P	$D_{2h}^{11}-Pcmb$	—	—	I	$D_{2h}^{27}-Ibca$	$C_{2v}^{22}-Ima2$	—
P	$D_{2h}^{11}-Pcam$	—	—	I	$D_{2h}^{27}-Icab$	$C_{2v}^{22}-Ibm2$	—
P	$D_{2h}^{11}-Pmab$	—	—	I	$D_{2h}^{28}-Imma$	—	—
P	$D_{2h}^{12}-Pnnm$	—	—	I	$D_{2h}^{28}-Ibmm$	—	—
P	$D_{2h}^{12}-Pmnn$	—	—	I	$D_{2h}^{28}-Imcm$	—	—
P	$D_{2h}^{12}-Pnmn$	—	—	I	$D_{2h}^{28}-Imam$	—	—
P	$D_{2h}^{13}-Pmmn$	—	—	I	$D_{2h}^{28}-Immb$	—	—
P	$D_{2h}^{13}-Pnmm$	—	—	I	$D_{2h}^{28}-Icmm$	—	—
P	$D_{2h}^{13}-Pmnm$	—	—				

Sistemul monoclinic — 13 grupe

	C_{2h}		
	$C_{2h}-2/m$	C_s-m	C_2-2
P	$C_{2h}^{1}-P2/m$	$C_s^{1}-Pm$	$C_2^{1}-P2$
P	$C_{2h}^{2}-P2_1/m$	$C_s^{2}-Pc$	$C_2^{2}-P2_1$
P	$C_{2h}^{4}-P2/c$	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3 (continuare)

	C_{2h}		
	$C_{2h}-2/m$	C_s-m	C_2-2
P	C_{2h}^4-P2/a	—	—
P	C_{2h}^4-P2/n	—	—
P	C_{2h}^5-P2/n	—	—
P	$C_{2h}^5-P2_1/a$	—	—
P	$C_{2h}^5-P2_1/n$	—	—
C	C_{2h}^3-C2/m	C_s^3-Cm	C_2^3-C2
C	C_{2h}^6-C2/c	C_s^4-Cc	—

Sistemul triclinic — 2 grupe

	C_i	
	$C_i-\bar{1}$	C_1-1
P	$C_i^1-P\bar{1}$	C_1^1-P1

La clasa pinacoidală a sistemului triclinic există o singură grupă spațială, deoarece la această clasă nu există nici axe (gire) și nici plane de simetrie din care să rezulte elemente de simetrie reticulară.

Grupele spațiale se notează astfel: în primul rînd se scrie simbolul rețelei Bravais corespunzător P, C (B sau A), F sau I (v. fig. 62), apoi se notează elementele de simetrie caracteristice după Herman-Mauguin (v. tabelul 3) și anume: plane de simetrie simple, plane de alunecare, axele de simetrie, axele elicoidale (numai dacă ele nu rezultă implicit), centrele de simetrie și axele de inversiune, respectiv giroidele.

De exemplu notația $P \cdot mm$ are următoarea semnificație: P indică o grupă spațială din clasa planară a sistemului ortorombic caracterizată prin rețeaua Bravais primitivă. În continuare mm reprezintă două plane perpendiculare între ele, din intersecția cărora rezultă o axă binară simplă care nu se mai notează, ea rezultînd implicit din existența celor două plane perpendiculare.

Statistic s-a putut conchide că cele mai multe combinații anorganice posedă grupele spațiale ale sistemelor cubic hexagonal, romboedric, patratic și rombic, iar sărurile organice posedă grupe spațiale ale sistemelor triclinic, monoclinic și rombic.

2.2. Determinarea structurii interne a cristalelor prin roentgenometrie

Cercetările pentru determinarea structurii interne a cristalelor au fost făcute cu ajutorul radiației X, după ce mai întîi Laue s-a servit de cristale pentru a determina lungimea de undă a radiației X. Aceste radiații fac parte din familia undelor electromagnetice, ca și lumina, dar au lungimi de undă mult mai mici. Din această cauză nu sînt difractate de rețelele obișnuite, care servesc la determinarea lungimilor de undă λ ale radiațiilor luminoase (în

Scanned with OKEN Scanner

condiţiile în care se lucrează în cazul luminii), decît doar sub incidenţă razantă.

Cunoscîndu-se faptul că corpurile cristalizate îşi au particulele materiale aliniate, formînd şiruri paralele sau plane, care alcătuiesc structura reticulară a cristalelor, iar pe de altă parte cunoscîndu-se că razele X sînt radiaţii electromagnetice şi că parametrul unei reţele cristaline este de acelaşi ordin de mărime ca şi lungimea de undă λ a radiaţiilor X, M.V. Laue a avut ideea să folosească cristalele drept reţele pentru difracţia razelor X. Ideea lui a fost experimentată de Friederich şi Kniepping în anul 1912. Cu această ocazie s-a făcut interesanta descoperire, „interferenţa razelor X" care a pus în evidenţă pe de o parte analogia dintre radiaţia X şi radiaţiile vizibile, iar pe de altă parte, a confirmat ipoteza lui Bravais asupra structurii reticulare a cristalelor.

Din acest fapt au reieşit şi posibilităţile de analiză structurală a substanţei cristalizate.

Analiza cristalelor cu ajutorul razelor X permite să se determine uşor numărul atomilor care compun celula generatoare, componenta de translaţie sau componenta de alunecare a structurii respective, ca şi complexul reticular după care se pot apoi determina şi alte caractere structurale ale cristalelor, de exemplu grupa spaţială şi constante privitoare la structura internă.

Prin difracţia radiaţiei X şi prin calcule bazate pe alte premise a rezultat că parametrii reţelei cristaline avînd de ordinul 10^{-8} cm.

2.2.1. *Difracţia radiaţiei X în structurile cristaline*

Difracţia radiaţiei X produsă de un şir reticular. Să considerăm într-un cristal un şir de atomi A_1, A_2, A_3 ... (fig. 63) pe care să facem să cadă un fascicul paralel de radiaţii X.

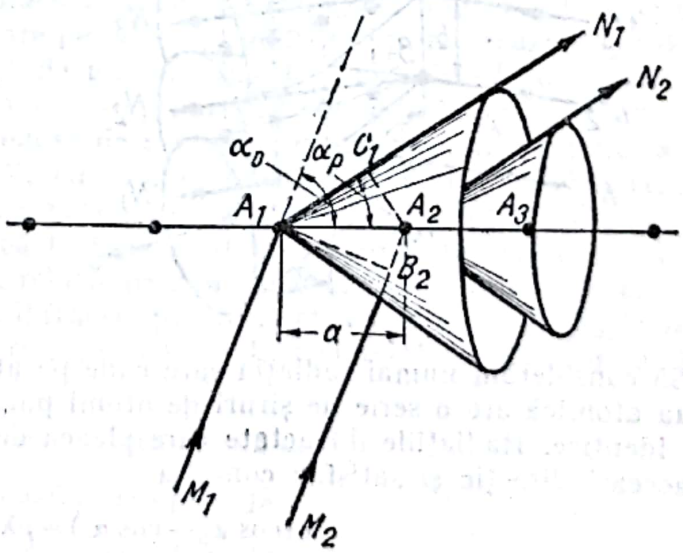


Fig. 63. Difracţia radiaţiei X produsă de un şir reticular.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă pe atomii A_1 și A_2 cade un fascicul paralel M_1M_2 de radiații X, atunci pentru a obține unde difractate în direcțiile N_1N_2 diferența de drum dintre cele două raze $M_1A_1N_1$ și $M_2A_2N_2$ trebuie să fie un număr întreg de lungimi de undă λ. Deoarece $M_1A_1=M_2B_2$ și $C_1N_1=A_2N_2$ putem scrie:

$$\overline{A_1C_1}-\overline{B_2A_2}=p\lambda$$

unde p este un număr întreg și λ=lungimea de undă.

Notăm distanța $A_1A_2=a$ și unghiurile dintre direcția șirului de atomi cu raza incidentă cu α_0, iar unghiurile dintre șirul de atomi și raza difractată cu α_p. Din figură se vede că $A_1C_1=a\cos\alpha_p$ și că $B_2A_2=a\cos\alpha_0$.

Introducînd aceste valori în relația de mai sus se obține:

$$a(\cos\alpha_p-\cos\alpha_0)=p\lambda.$$

Această relație este numită condiție Laue pentru un șir reticular. Coeficientul p se numește *ordinul de difracție.*

Pînă aici s-au considerat numai direcțiile de difracție cuprinse în planul figurii. Evident că razele difractate se pot propaga în spațiu în toate direcțiile. În acest caz, totalitatea radiațiilor difractate de un atom va forma un con a cărui axă va fi șirul de atomi, iar deschiderea lui va fi unghiul α_p. Pentru diferite valori ale lui p, obținem o serie de conuri coaxiale cu deschideri diferite (v. fig. 63).

Difracția radiației X produsă de o rețea plană. Să considerăm o rețea atomică plană cu distanțele dintre atomi de-a lungul axelor X și Y (fig. 64) notate respectiv a și b, iar unghiul dintre axe cu γ. Să admitem că pe ea cade un fascicul de radiații X iar unghiurile dintre direcția radiației și axele X, Y sînt respectiv α_0 și β_0.

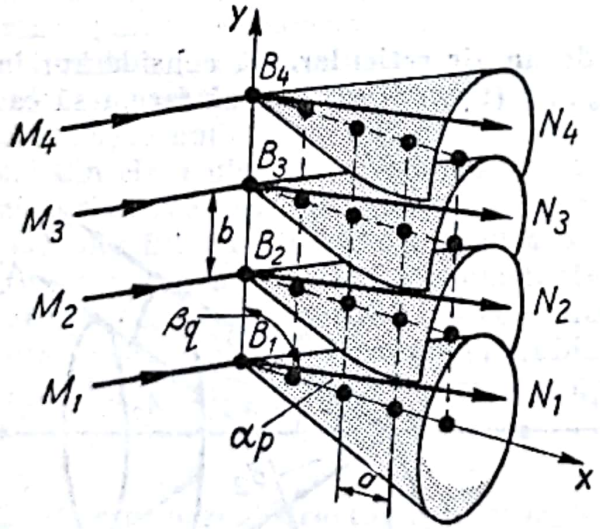


Fig. 64. Difracția radiației X produsă de o rețea plană.

Să considerăm numai radiația care cade pe atomul așezat în origine. Rețeaua atomică are o serie de șiruri de atomi paralele cu axa X. Aceste șiruri sînt identice. Radiațiile difractate care pleacă de la acești atomi se propagă în aceeași direcție și satisfac condiția

$$a(\cos\alpha_p-\cos\alpha_0)=p\lambda.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste direcţii sînt reprezentate sub formă de conuri (fig. 64), al căror vîrf se găseşte pe primul atom de la începutul fiecărui şir. Însă razele difractate în aceeaşi direcţie de şiruri diferite nu vor coincide ca fază.

Să notăm β_0 şi β_q unghiul dintre axa Y şi respectiv raza incidentă şi difractată. Condiţia ca razele difractate să aibă aceeaşi fază va fi analoagă cu aceea a lui Laue pentru un şir reticular, adică:

$$b(\cos \beta_q - \cos \beta_0) = q\lambda.$$

unde q este un număr întreg pozitiv sau negativ.

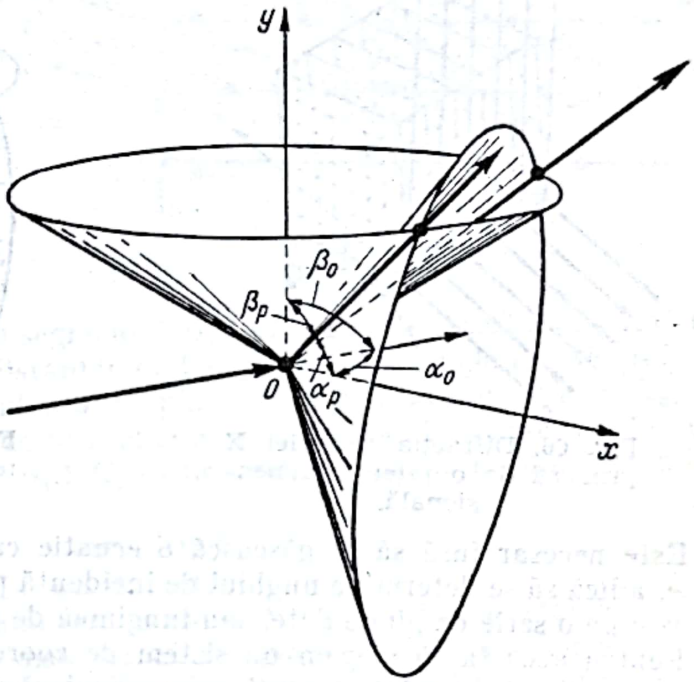


Fig. 65. Intersecţia şi interferenţa perechilor de conuri de difracţie după două drepte.

În acest fel reţeaua bidimensională dă efecte de difracţie numai în acele direcţii pentru care sînt satisfăcute în acelaşi timp cele două condiţii de mai sus pentru axele X şi Y. Fiecare pereche de conuri se intersectează după două drepte (fig. 65) simetrice faţă de planul constituit din şirurile de atomi (în cazul de faţă XY), deoarece axele conurilor sînt cuprinse în acelaşi plan.

Difracţia radiaţiei „X" produsă de o reţea tridimensională. Trecînd la un sistem tridimensional (fig. 66), cu atomi aşezaţi în nodurile reţelei, efectul de difracţie poate fi explicat repetînd acelaşi raţionament ca şi în cazul reţelei bidimensionale, numai că trebuie avut în vedere intersecţia a trei conuri (fig. 67) şi încă o a treia relaţie pentru direcţia Z cu parametrul c.

Pentru a obţine efecte de difracţie printr-o reţea tridimensională, trebuie să fie satisfăcute, în acelaşi timp, următoarele trei relaţii denumite *condiţii Laue* pentru o reţea cristalină:

$$a(\cos \alpha_p - \cos \alpha_0) = p\lambda$$

$$b(\cos \beta_q - \cos \beta_0) = q\lambda$$

$$c(\cos \gamma_r - \cos \gamma_0) = r\lambda$$

Scanned with OKEN Scanner

Evident că pentru satisfacerea condiţiilor de mai sus poate să varieze fie lungimea de undă „λ", fie orientarea reţelei faţă de fasciculul incident (α_0 β_0 γ_0) deoarece a, b, c şi α_p, β_q, γ_r sînt constantele reţelei.

Efectul de difracţie tratat ca reflexie. Efectul de difracţie creat de o reţea tridimensională poate fi privit tratînd în mod formal fenomenul ca o reflexie a radiaţiilor X pe planele atomice.

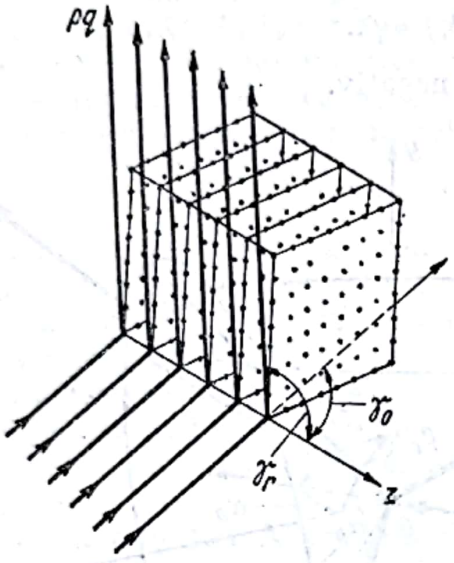


Fig. 66. Difracţia radiaţiei X produsă de o reţea tridimensională.

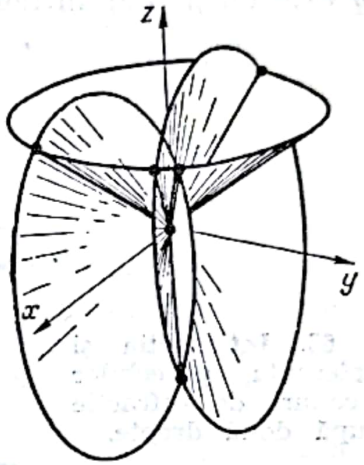


Fig. 67. Intersecţia şi interferenţa a trei conuri de difracţie.

Este necesar însă să se găsească o ecuaţie care să înlocuiască condiţiile Laue, adică să se determine unghiul de incidenţă pentru care se poate produce reflexie pe o serie de plane date, sau lungimea de undă a razei reflectate.

Pentru aceasta să alegem un sistem de coordonate ale cărei axe XY se găsesc în planul reţelei, iar axa Z perpendiculară pe ele (fig. 68). Primele două condiţii Laue, adică $a(\cos\alpha_p - \cos\alpha_0) = p\lambda$ şi $b(\cos\beta_q - \cos\beta_0) = q\lambda$, care determină direcţia difracţiei la interferenţa pe un plan izolat pentru raza reflec-

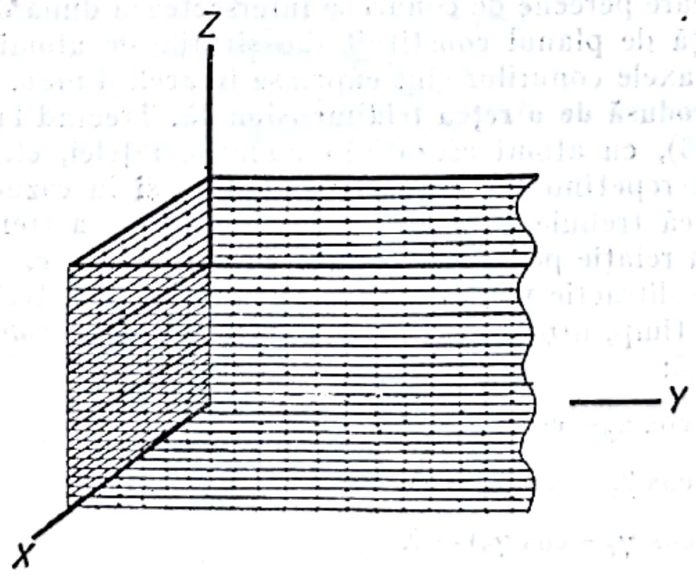


Fig. 68. Sistemul de coordonate xy în planul reţelei cu z perpendicular.

tată ($p=q=$zero) se transformă în egalităţile: $\cos \alpha_p = \cos \alpha_0$ şi $\cos \beta_q = \cos \beta_0$, ceea ce înseamnă că unghiul de incidenţă este egal cu unghiul de reflexie. Mai departe urmează să introducem o ecuaţie care să înlocuiască pe cea de a treia condiţie Laue.

În fig. 69 se observă că drumul $M_2A_2N_2$ al razei reflectate de cel de al doilea plan al reţelei este mai mare decît drumul $M_1A_1N_1$ al razei reflectate

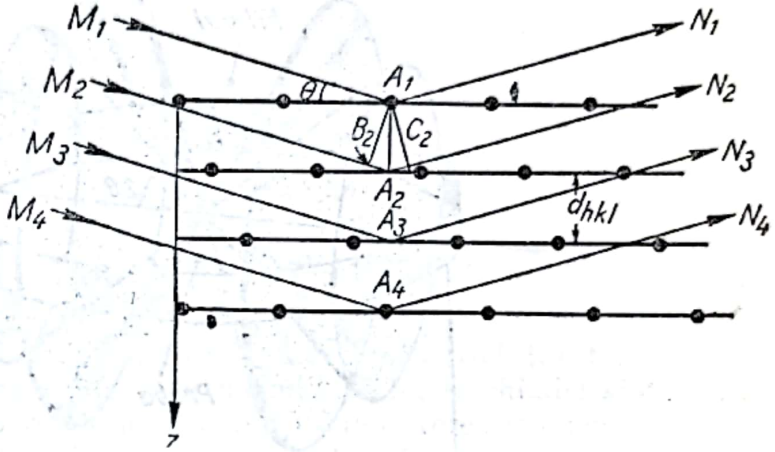


Fig. 69. Demonstraţia relaţiei Bragg-Vulff.

de primul plan al reţelei cu segmentul $B_2A_2C_2 = 2B_2A_2$. Acesta din urmă poate fi exprimat cu ajutorul distanţei dintre plane şi al unghiului de reflexie θ (unghiul dintre raza incidentă şi planul reţelei), adică: $B_2A_2 = d_{hkl} \sin \theta$. Pentru ca raza reflectată de primul şi al doilea plan să se găsească în aceeaşi fază trebuie ca segmentul $B_2A_2C_2$ să fie egal în mărime cu un număr întreg de λ:

$$2(d_{hkl})\sin \theta = n\lambda$$

unde $n=1, 2, 3 \ldots =$ ordin de difracţie.

Această expresie se numeşte ecuaţia Bragg-Vulf. Ea stabileşte relaţii între unghiul de reflexie, distanţa dintre plane şi lungimea de undă. Între indicii de difracţie p, q, r, indicii planului (hkl) şi ordinul n de difracţie există relaţiile:

$$p=nh;\ q=nk;\ r=nl$$

Difracţia în cristale reale. În demonstraţiile de pînă acum ne-am servit de reţele care aveau în noduri acelaşi tip de atomi. În realitate cristalele naturale au nodurile constituite din ioni, atomi, molecule complexe, care suferă diferite deplasări în reţea şi care pot produce schimbări în spectrele de difracţie, ca de exemplu: schimbări de intensitate a liniilor, lărgirea maximelor de difracţie etc.

2.2.2. *Metode de investigare a structurilor cristaline*

Studiul structurilor cristaline cu radiaţii X se bazează, principal, pe orientarea reţelei cristaline faţă de fascicolul incident, sau pe alegerea radiaţiei incidente monocromatică sau policromatică în funcţie de natura materialului de studiat şi de scopul urmărit.

Aparatele cu ajutorul cărora se înregistrează pe filmul fotografic figurile de difracţie se numesc camere de difracţie.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda Debye-Sckerrer-Hull, cunoscută şi sub numele de *metoda pulberilor*, este utilizată pentru determinarea parametrilor geometrici ai cristalelor (a, b, c şi α, β, γ). Această metodă a devenit astăzi cea mai utilizată atît în ştiinţă cît şi în tehnică, deoarece nu necesită cristale mari ci numai pulbere foarte fină (10^{-3}—10^{-6} cm). Se obţin diagrame ca cea din fig. 70.

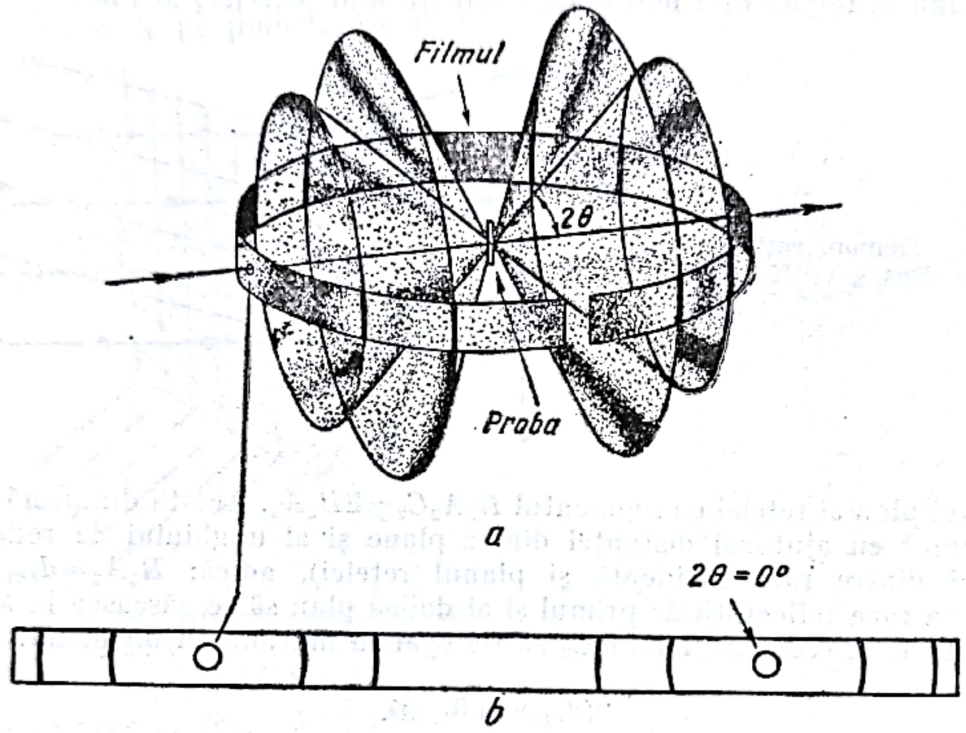


Fig. 70. Diagrama pulberilor.

Metoda Laue. În această metodă sursa ce se utilizează este un fascicul de radiaţii X policromatice emise de un tub Röentgen cu anticatod de tungsten. Se obţin diagrame ca cea din fig. 71.

Metoda Bragg. În această metodă se utilizează un fascicul de raze monocromatice, a căror lungime de undă depinde numai de natura anticatodei (una din radiaţiile caracteristice).

Ultimele două metode necesită numai cristale suficient de dezvoltate şi cu o orientare cristalografică bine cunoscută.

Fig. 71. Diagrama Laue.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

3. Proprietăţile fizice ale mineralelor

Iniţial problemele cristalului au fost legate de proprietăţile lui chimice-dar întrucît teoria atomică modernă a dovedit că legile chimiei sînt consecinţe ale legilor fizicii, progresele ulterioare în cunoaşterea legilor fundamentale ale corpului solid se bazează pe proprietăţile sale fizice.

Cum starea cristalină este caracterizată prin ordonarea atomilor în reţelele spaţiale, toate caracterele şi proprietăţile macro- şi microscopice ale cristalelor (mineralelor) se interpretează uşor dacă le considerăm drept consecinţe ale configuraţiei spaţiale.

Caracterele exterioare sînt cele dintîi proprietăţi fizice ale mineralelor care lovesc simţurile noastre. Ele au importanţă cu atît mai mare cu cît sînt mai specifice, adică cu cît aparţin unui număr mai mic de specii minerale.

Aceste caractere sînt, de altfel, destul de numeroase şi au fost chiar mult mai bine studiate în mineralogie (decît cele chimice), deoarece este vorba de o ştiinţă care timp de secole a avut caracterul descriptiv.

3.1. Culoarea mineralelor

În general culoarea aparentă a unei substanţe depinde de starea sa de subdiviziune, ea devenind cu atît mai deschisă cu cît dimensiunile particulelor sînt mai mici, deoarece distanţa pe care lumina pătrunde în substanţă înainte de a fi reflectată de către interfeţe devine mai mică atunci cînd particulele se micşorează (v. urma mineralelor).

Culoarea mineralelor este, de cele mai multe ori, rezultatul efectului de absorbţie a luminii, efect care este în strînsă legătură cu componentele reţelei cristaline (atomi sau ioni). Culoarea poate fi influenţată de asemenea şi de felul în care sînt legaţi atomii în moleculele mineralului. Culoarea determinată de aceste cauze este i d i o c r o m a t i c ă.

Alteori, culoarea mineralului este dată de incluziuni foarte mici de materie străină răspîndite în masa lui. Nefiind deci în legătură cu natura intimă a mineralului, culoarea de această natură se numeşte a l l o c r o m a t i c ă.

Culoarea proprie sau *culoarea idiocromatică* a unui mineral se datoreşte absorbţiei selective a luminii în urma căreia unele radiaţii sînt absorbite mai mult sau chiar complet, în timp ce altele ies din cristal fără să-şi micşoreze intensitatea.

Coloraţia idiocromatică a mineralului depinde de componenţa moleculei sau chiar de un anumit fel de atom. De exemplu, sărurile de fier în care atomul de Fe intră ca trivalent sînt în general colorate în galben sau galben brun, în timp ce sărurile de fier în care atomul de Fe intră ca bivalent sînt în general colorate în verde.

Unele cristale prezintă o transmisie mare pentru lungimile de undă situate în afara spectrului luminos; de exemplu, sarea gemă pentru razele infraroşii, cuarţul şi florina pentru razele ultraviolete.

La mineralele care se prezintă sub formă de amestecuri izomorfe culoarea este în funcţie de raportul cantitativ dintre substanţele amestecate.

Culoarea allocromatică poate fi dată de unele substanţe răspîndite sub formă de pigmenţi foarte fini în masa cristalului (cromofori) în timpul formării sale. Natura pigmentului se recunoaşte foarte greu, deoarece puterea de absorbţie este influenţată destul de mult chiar în cazul existenţei unei cantităţi minimale de pigment.

În unele cazuri, allocromatismul este determinat de incluziuni de dimensiuni ceva mai mari.

În alte cazuri, allocromatismul poate fi provocat şi pe cale artificială. În orice caz, este cunoscut că impurităţile fac ca mineralele care în stare naturală ar trebui să fie incolore să prezinte, totuşi, o oarecare coloraţie. De exemplu, în stare pură oxizii de aluminiu, cuarţul, fluorina şi diamantul sînt perfect incolore. Se observă totuşi, că în general, în natură oxizii de aluminiu sînt practic coloraţi, datorită impurităţilor de oxizi de crom sau de fier, iar cuarţul este uneori colorat în violet, în roz, în galben sau în roşu. Fluorina de multe ori prezintă o gamă de culori: galben, verde, violet, albastru. Diamantul este adesea colorat uşor în galben, sau în albastru verde sau roşu. Diamantul artificial este de obicei negru.

S-au emis foarte multe teorii pentru a se explica formarea culorii, care apare, cîteodată, foarte diferită pentru acelaşi mineral.

Cea mai plauzibilă pare teoria conform căreia toate substanţele pot să funcţioneze ca materii colorante, cu condiţia ca ele să se prezinte în stare de dispersie suficient de avansată.

Variaţii de culori se pot datori încă modului în care se realizează iluminarea şi sursei de lumină utilizată pentru examinarea mineralului: lumină reflectată, refractată, difractată sau chiar prin interferenţă.

Fisurile în cristal provoacă difracţia luminii şi imprimă mineralului un aspect caracteristic.

Scanned with OKEN Scanner

Direcţia fascicolului luminos poate avea, de asemenea, influenţe aparente asupra culorii.

Spărturile (proaspete sau vechi), precum şi dimensiunile granulelor, pot interveni, de asemenea, în determinarea culorii unui mineral. Pătura de alterare de la suprafaţa mineralelor, în special a celor cu luciu metalic (limonit, hematit, calcopirită, pirită etc.), dă naşterea culorilor de irizaţie.

Culoarea mineralelor, în special cea allocromatică, poate fi schimbată, dacă acestea sînt supuse unui tratament termic, sau dacă suferă efectul unor radiaţii cu lungimi de undă scurtă (raze X).

În ceea ce priveşte observarea culorii, cel mai indicat este de a se opera în lumina solară albă de intensitate mijlocie, pentru că un exces de lumină jeneză sensibilitatea retinei.

Practic, pentru a ne da seama de culoarea idiocromatică sau allocromatică a unui mineral este suficient ca acesta să fie adus în stare de pulbere fină: dacă pulberea se menţine colorată, avem de-a face cu un mineral idiocromatic, iar dacă pulberea este necolorată, avem de-a face cu un mineral allocromatic.

3.2. Urma

Mineralele incolore, cînd sînt extrem de fin sfărîmate, dau o pulbere albă (incoloră); la fel şi mineralele cu coloraţie allocromatică, a căror pulbere este cel puţin mai deschisă la culoare decît culoarea mineralului nesfărîmat.

Mineralele puternic colorate, adică acelea cu culori idiocromatice, dau o pulbere colorată caracteristic.

Culoarea pulberii extrem de fine se numeşte culoarea de urmă sau mai simplu „urmă". Ea poate fi obţinută, într-un mod foarte simplu, dacă se poartă uşor mineralul cu un colţ deasupra unei plăci poroase de porţelan. Culoarea urmei este un mijloc important de recunoaştere a mineralului, în multe cazuri fiind mai caracteristică decît chiar însăşi culoarea mineralului, de care poate să difere. În general, culoarea urmei, este mai deschisă decît culoarea mineralului; numai la mineralele metalice ea este, de obicei, mai închisă.

Din tabelul 4 rezultă caractere diferenţiale între minerale foarte asemănătoare ca chimism şi aspect.

Culoarea urmei lăsată pe aceeaşi placă de porţelan poros serveşte şi la diferenţierea cărbunilor:

Antracitul lasă urma de culoare gri

Huila lasă urma de culoare negru-brun

Lignitul lasă urma de culoare brună

Multe minerale lasă urmă şi pe hîrtie, sau murdăresc degetele. De exemplu grafitul dă pe hîrtie o urmă cenuşie, molibdenitul dă pe hîrtie o urmă verzuie, piroluzitul murdăreşte degetele lăsînd o pulbere foarte fină de culoare gri-negricioasă.

Scanned with OKEN Scanner

Culoarea pulberii şi urmei la unele minerale asemănătoare *Tabelul 4.*

	Mineralul	Compoziţia chimică	Culoarea obişnuită a mineralului	Culoarea pulberii mineralului	Urma pe placa de porţelan poros
Minerale de zinc	Blendă	ZnS	Galbenă sau brun neagră (feruginoasă)	Alburie Neagră	Galben-brună Gri-negru
	Zincit	ZnO	Roşu	Galben-portocaliu	Portocaliu
Minerale de mangan	Pirolusit	MnO_2	Gri de oţel	Neagră	Brună
	Hausmannit	Mn_3O_4	Neagră	Roşie	Roşie
	Braunerit	Mn_2O_3	Neagră	Brună	Brună
Minerale de fier	Hematit	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Roşu-brun	Roşie	Roşie-brună vişinie
	Magnetit	Fe_3O_4	Roşu-brun	Neagră	Roşu-brun foarte închis
	Limonit	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	Brun-roşietic	Galben	Galben-brună
	Pirita	FeS_2	Galben-metalic	Gri-negricioasă	Gri-brună verzuie-neagră

3.3. Luciul mineralelor

Luciul este o caracteristică calitativă a suprafeţei cristalului, condiţionată de fenomenele care însoţesc reflexia luminii pe faţa cristalului (fig. 72). Se apreciază de obicei printr-o senzaţie optică specifică.

Luciul suprafeţelor unui mineral este în funcţie de tipul reţelei cristaline şi depinde de mai mulţi factori, între care: unghiul de incidenţă a razelor;

Scanned with OKEN Scanner

intensitatea luminii incidente (la luminări prea slabe sau prea puternice, ochiul nu percepe normal); gradul de lustruire a suprafeţei mineralului; indicele de refracţie al mineralului; puterea de absorbţie a mineralului etc.

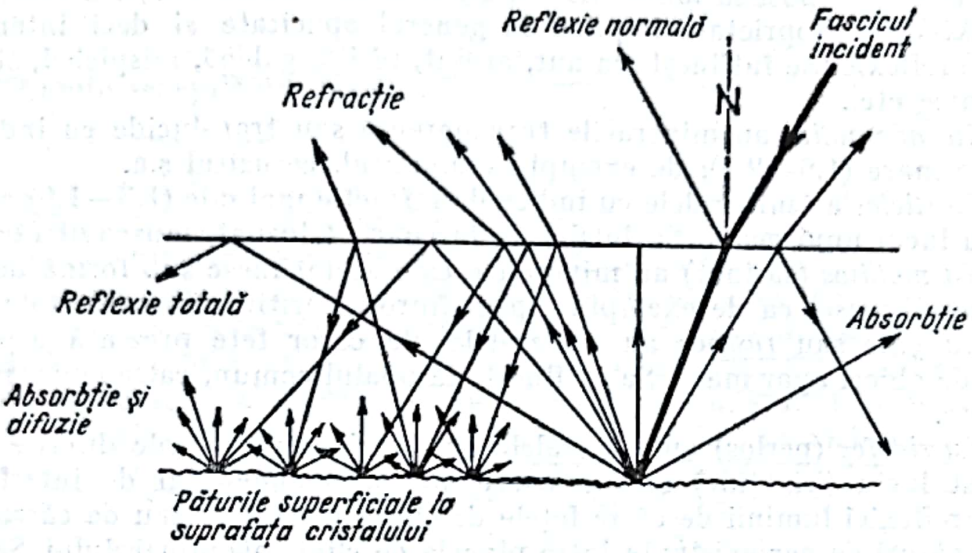


Fig. 72. Fenomene optice care însoţesc reflexia la suprafaţa cristalului.

Între intensitatea razelor reflectate, indicele de refracţie al mineralului şi puterea lui de absorbţie, se stabileşte relaţia:

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{n^2(1+k)^2+1-2n}{n^2(1+k)^2+1+2n}$$

în care: I_n este intensitatea luminii reflectate (pentru incidenţă normală);
I_0 — intensitatea luminii incidente (normal pe suprafaţa cristalului);
n — indicele de refracţie al mineralului;
k — indicele de absorbţie al mineralului.

La mineralele transparente, indicele de absorbţie k fiind egal cu zero, sau aproape zero, relaţia de mai sus devine:

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2},$$

ceea ce înseamnă că intensitatea I_n a razei reflectate, sub incidenţa normală, depinde numai de indicele de refracţie şi creşte cu n.

La mineralele semimetalice, indicele de absorbţie k are valori mici şi nu influenţează prea mult intensitatea razei reflectate, ceea ce înseamnă că mineralele semimetalice se vor putea comporta în lumina reflectată aproape ca şi mineralele transparente.

La mineralele opace, intensitatea razei reflectate depinde şi de k şi de n. Reflexia este cu atît mai bună şi luciul mai puternic cu cît faţa care reflectă este lipsită de asperităţi şi mai plană.

Din punctul de vedere al calităţii luciului, mineralele se împart în minerale cu *luciu metalic* şi minerale cu *luciu nemetalic* sau litoid, care depinde de transparenţa mineralului (adamantin, sticlos, mătăsos, gras, sidefos).

Luciu metalic posedă mineralele al căror indice de absorbţie *k* este foarte mare. Această proprietate implică în general opacitate şi deci intensitate mare de reflexie. Se întîlneşte la aur, argint, pirită, galenă, mispichel, stibină, unele mice etc..

Luciu adamatin au mineralele transparente sau translucide cu indice de refracţie mare (1,9—2,6); de exemplu diamantul, ceruzitul ş.a.

Luciu sticlos au mineralele cu indice de refracţie mai mic (1,3—1,9) comparabil cu luciu unui geam. Se întîlneşte la cuarţ, feldspat, muscovit etc.

Luciu mătăsos (satinat) au mineralele care se întîlnesc sub formă de agregate fine-fibroase, ca de exemplu gipsul fibros, baritina fibroasă, talcul etc.

Luciu gras sau *răşinos* au mineralele ale căror feţe prezintă asperităţi şi care de obicei apar mate. Se întîlneşte la opalul comun, calcedonie, nefelin, cuarţ etc.

Luciu sidefos (perlos) au mineralele cu clivaj bun. Culorile diferite legate de acest luciu (irizaţiile) sînt o consecinţă a fenomenului de interferenţă datorit reflexiei luminii de către feţele de clivaj interioare sau de către eventualele pături de aer existente între planele de clivaj ale mineralului. Se întîlneşte la gips pe faţa (010), la mică pe faţa (001) etc.

Luciul variază după diferitele feţe ale aceluiaşi cristal, dar aceleaşi feţe au totdeauna acelaşi luciu. Se întîlnesc însă şi minerale care sînt lipsite de orice luciu. Despre acestea se spune că au aspect mat, de exemplu caolinitul, unele calcedonii ş.a.

3.4. Transparenţa şi opacitatea mineralelor

Mineralele nu sînt străbătute de lumină în aceeaşi măsură. Lumina căzînd pe un cristal poate să sufere următoarele acţiuni: o parte poate fi reflectată de suprafaţa cristalului; o parte poate să pătrundă în cristal şi să fie parţial sau complet absorbită; o altă parte nu este nici reflectată şi nici absorbită de cristal ci este lăsată să străbată cristalul.

Între lumina reflectată *r*, cea absorbită de cristal *a* şi cea care trece prin cristal *t* se stabileşte următoarea relaţie:

$$r+a+t=1$$

Dacă în această relaţie $a=0$, atunci cristalul apare transparent. Dacă valoarea lui *a* este foarte mare, cristalul apare opac.

În secţiuni subţiri, multe minerale opace pot să apară transparente, iar altele rămîn complet opace.

Dacă se întîmplă ca reflexia sau absorbţia să fie selectivă, adică să depindă de λ în mod simţitor, atunci şi lumina reflectată sau transmisă este colorată şi deci corpul apare prin transparenţă colorat.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă lumina trece printr-un mineral, dar prin împrăştiere pierde atît din intensitatea ei încît un obiect aşezat în spatele mineralului nu mai poate fi recunoscut, se spune că mineralul este *translucid*. Adesea substanţele minerale translucide nu prezintă o constituţie riguros omogenă.

3.5. Luminiscenţa mineralelor

Fenomenele de luminiscenţă, sau lumina rece, capătă în ultima vreme o importanţă practică şi teoretică din ce în ce mai mare.

Energia luminoasă absorbită de mineralele colorate şi, în măsură mai mică, de cele incolore şi transparente, este transformată, în general, în radiaţii calorice cu lungimi de undă mai mari, situate sub spectrul vizibil.

În mod asemănător, radiaţiile cu lungimi de undă mici, situate deasupra regiunii luminoase a spectrului (razele ultraviolete), sînt transformate în radiaţii cu lungimi de undă mai mair, ajungînd în banda vizibilă a luminii (între 4 000 Å violetul extrem şi 8 000 Å roşu extrem).

Dacă un cristal (de exemplu metalic) se încălzeşte în continuare, după ce a produs radiaţiile infraroşii el emite lumina roşie vizibilă. La o temperatură şi mai ridicată devine alb, adică radiaţia lui acoperă tot domeniul spectrului vizibil. Dar odată cu aceasta începe să emită şi unde cu lungimi prea scurte pentru a fi vizibile; asemenea unde, a căror poziţie în spectru se situează imediat dincolo de violet, sînt cunoscute sub denumirea de *radiaţii ultraviolete*. Acestea se produc foarte uşor în tuburile de descărcări electrice, dintre care, forma cea mai uzuală pentru determinarea luminiscenţei mineralelor este lampa cu vapori de mercur, care emite o radiaţie ultravioletă destul de intensă. Făcînd să crească diferenţa de potenţial între bornele unui asemenea tub, se obţine lumină ultravioletă de lungime de undă din ce în ce mai scurtă.

La lungimi de undă de cîteva ori mai mici decît a luminii vizibile, undele îşi schimbă din nou caracteristicile şi poartă numele de *radiaţii roentgen* (raze X) întrebuinţate în mineralogie pentru studiul structural al cristalelor.

Undele cu lungimi de cîteva ori mai mici decît a radiaţiilor roentgen sînt cunoscute sub numele de *radiaţii gamma*, folosite şi ele în defectoscopie.

Aceste denumiri indică doar faptul că undele cu lungimi de undă atît de diferite se deosebesc pe de o parte prin mijloacele folosite în practică pentru a le produce, iar pe de altă parte prin efectele lor asupra diferitelor substanţe solide, lichide sau gazoase, cît şi prin metodele cu ajutorul cărora pot fi detectate.

Trebuie notat însă că legile fundamentale ale cîmpului electromagnetic sînt valabile pentru oricare dintre ele, în întreg domeniul de lungimi de undă, de la undele radio pînă la radiaţiile gama.

Fenomenele de absorbţie diferenţiată se datoresc de obicei unor imperfecţiuni ale reţelei cristaline, legate de prezenţa unor ioni străini în reţea şi pot fi observate mai ales la cristale mixte, care în anumite condiţii prezintă fenomene luminoase, numite cu termenul general de *luminiscenţă*.

Fenomenele de luminiscenţă sînt provocate fie supunînd cristalele unor radiaţii de energie asemănătoare cu energia luminoasă (*fotoluminiscenţă* sau

Scanned with OKEN Scanner

radioluminiscență), fie ca rezultat al unor procese chimice (*chemiluminiscență*), fie datorită unor procese termice (*termoluminiscență*), fie datorită unor procese de frictiune sau zdrobire (*triboluminiscență*), fie unor procese de descărcări electrice (*electroluminiscență*), fie datorită fenomenelor de cristalizare (*cristaloluminiscență*).

Fotoluminiscența poate fi de două feluri și anume:

F l u o r e s c e n ț a . Fenomenul apare și durează practic atît timp cît ține și cauza care l-a provocat și dispare odată cu această cauză.

În general, la cristalele mixte cînd raportul componentelor atinge o anumită valoare fotoluminiscența atinge o valoare maximă. Ea descrește. dacă această valoare nu este atinsă, sau dacă se trece cu puțin peste ea, și dispare cînd valoarea este cu mult depășită. De exemplu, calcitul curat nu este fluorescent. Amestecat însă cu carbonatul de mangan și supus unui tratament cu raze ultraviolete el devine fluorescent, roșu-cărămiziu, și atinge maximum de fluorescență cînd carbonatul de mangan se găsește în proporție de 3%. Cînd procentul de mangan crește, fenomenul devine mai slab și dispare atunci cînd atinge 17%. De obicei, punctul maxim de fluorescență corespunde unui procent de cîteva zecimi sau sutimi de component străin sau chiar mai mic.

Fluorescența apare și la substanțele minerale lichide, cum sînt petrolul și bituminele în general.

F o s f o r e s c e n ț a. Fenomenul apare și urmează cauzei care l-a provocat și se continuă într-un timp mai mult sau mai puțin îndelungat și după încetarea acesteia.

Astfel, aragonitul, după ce a fost supus acțiunii soarelui, continuă să emită o lumină cu o lungime de undă mai mare decît aceea a luminii primite. Substanțele pure nu sînt de obicei fosforescente. Ele trebuie să conțină, într-o proporție oarecare, o impuritate, care se numește substanță „fosforogenă". Astfel, sulfura de zinc devine foarte fosforescentă dacă conține urme de cupru în proporție de 1 : 500.

Fluorescența și fosforescența sînt proprietăți cu o largă aplicație practică în mai multe domenii. Culorile de fluorescență caracteristice, pot fi utilizate cu succes la determinarea mineralelor. De exemplu: Willemitul (Zn_2SiO_4 cu puțin Mn_2SiO_4), supus razelor ultraviolete, devine fluorescent de un verde frumos. Sodalitul în aceleași condiții devine de asemenea verde etc.

Chemiluminiscența se produce la unele substanțe în urma unui proces de putrefacție (reacție chimică) de exemplu la putrezirea lemnelor sau a unor substanțe minerale, sau chiar la oxidarea, de exemplu a fosfatului de la P_2O_3 la P_2O_5 (*Phosphorus mirabilis*).

Termoluminiscența. Unele minerale prin încălzire într-un mediu întunecos emit luminiscență (de exemplu fluorina).

Triboluminiscența apare cînd anumite minerale, de exemplu unele blende, sînt frecate între ele, sau cînd cristalele unor substanțe, de exemplu zahărul, sînt supuse sfărîmării.

Electroluminiscența și *catodoluminiscența* apare în gazele rarefiate, în urma descărcărilor electrice sau sub influența razelor catodice.

Cristaloluminiscența se observă la unele substanțe în timpul cristalizării lor din soluție, de exemplu acidul arsenios, sulfatul de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

În toate cazurile de luminiscență este vorba de o energie pusă în libertate sub formă de lumină, fie din energia proprie a substanței (cristaloluminiscența), fie din energia primită din exterior (în toate celelalte cazuri).

3.6. Coeziunea mineralelor

Substanțele minerale solide sînt constituite din particule care aderă energic una față de alta. Se spune că acestea au oarecare coeziune, deci sînt *coerente*. Ele opun o rezistență acțiunilor mecanice sau termice exterioare care caută să le modifice forma sau volumul, imprimîndu-le anumite deformații.

Coeziunea între moleculele unui corp este mare la solide și aproape nulă la gaze.

Materia în stare amorfă poate să fie compactă dacă coeziunea este destul de mare. Există solide amorfe a căror stare structurală de agregare variază sub influența chiar a unor șocuri slabe, sau presiuni mici. Acestea sînt substanțe *friabile*. Friabilitatea este adesea un indiciu de lipsă a omogenității substanței.

Mineralele solide, care sînt substanțe coerente, pot fi, deci, compacte, friabile sau pulverulente.

Unele agregate minerale pot fi moi, ca de exemplu argila, a cărei plasticitate este recunoscută, cel puțin pentru unele varietăți.

În sfîrșit, unele specii minerale pot fi lichide, de exemplu mercurul și petrolul. Acestea din urmă, ca și materia solidă în stare amorfă, nu arată în masa lor nici o variație a coeziunii.

La corpurile cristalizate, cu structură reticulară, coeziunea variază cu direcția, fiind mai mare pe direcția șirurilor reticulare care au valori parametrale mici, și mai slabă pe direcțiile în care valorile parametrale sînt mai mari.

Datorită anumitor cauze mecanice sau termice, cristalele, care au de regulă o formă bine determinată și un volum fix, pot suferi anumite deformații, adică schimbări de formă sau de volum, temporare sau definitive.

După caracterul deformațiilor putem deosebi:

Tenacitatea. Aceasta este rezistența pe care o opune un mineral la tracțiune. Se exprimă prin raportul dintre efortul de rupere prin întindere sau comprimare, exprimat în kilograme forță și suprafața secțiunii corpului, în milimetri pătrați, adică

$$\frac{P\,[\mathrm{kg}]}{S\,[\mathrm{mm^2}]}.$$

Tenacitatea poate să fie măsurată și prin rezistența la șoc. Ea mai poate fi definită ca proprietatea mineralelor de a rezista la presiuni, fără a se confunda însă cu duritatea.

Cantitativ tenacitatea s-ar putea caracteriza prin energia de deformație înmagazinată în unitatea de volum a mineralului respectiv, pînă la rupere.

După cum se vede, tenacitatea este un fel de măsură a soliditații mineralului, depinzînd de natura solicitării (întindere, compresiune, torsiune, încovoiere etc.), precum și de caracterul acesteia (statică sau dinamică).

Scanned with OKEN Scanner

Friabilitatea este inversul tenacităţii, indicînd lipsa de coeziune, datorită căreia un mineral se sfărîmă, sub influenţa unui şoc mic sau a unei presiuni foarte mici. Un mineral cu tenacitatea mică este fragil sau casant.

Flexibilitatea este proprietatea mineralelor de a se îndoi fără să se rupă, de exemplu argintul nativ, amiantul (un azbest de hornblendă). Acesta din urmă este în acelaşi timp şi flexibil şi elastic.

Ductilitatea este proprietatea pe care o au unele minerale de a se lungi (adică de a se lăsa trase în fire cînd sînt tenace şi maleabile) sau de a se lamina sub acţiunea de lovire a unui ciocan, sau a unei presiuni (maleabile), sau chiar de a se lăsa tăiate în foi subţiri. În acest din urmă caz se mai spune că mineralul este şi sectil.

Dacă corpul este bine cristalizat, ductilitatea variază cu direcţia. Această proprietate aparţine mai ales metalelor: Au, Ag, Cu, Pb; există însă şi cloruri sau sulfuri ductile, de exemplu cerargiritul (AgCl) şi argiroza (Ag_2S) sau chiar calcozina (Cu_2S), însă într-o mai mică măsură.

Dacă schimbările se fac sub influenţa temperaturii, atunci corpurile cristalizate sînt supuse dilatării fără schimbarea simetriei şi a raporturilor zonale dintre feţe; se schimbă însă anumite unghiuri diedre. În cazul acesta este vorba de *deformaţii omogene.*

Dacă schimbările se fac sub influenţa forţelor mecanice exterioare (sau a unor eforturi unitare interioare sub acţiunea cîmpului electric — electrostricţiune, sau magnetic — magnetostricţiune), atunci corpurile cristalizate pot suferi fie deformaţii temporare fie definitive, ca o urmare a schimbărilor unilaterale sau inegale în însăşi structura lor internă. În acest caz este vorba de deformaţii neomogene.

a. Deformaţii elastice (reversibile)

La minerale, ca şi la alte materiale, deformaţiile pot fi provocate de presiuni uniforme (litostatice) sau de presiuni unilaterale (orientate, stress).

— În cazul presiunii uniforme sau litostatice, deformaţiile elastice la cristale sînt absolut identice cu cele provocate din dilatarea termică. Deformaţiile provocate prin presiuni care nu depăşesc anumite limite sînt omogene şi din punct de vedere structural nu modifică cu nimic simetria unei reţele cristaline.

— În cazul presiunii unilaterale (stress) mineralele pot suferi: alungiri sau compresiuni longitudinale.

Alungirea longitudinală poate fi provocată de o forţă care acţionează sub formă de tracţiune. Odată cu această alungire, rezultă şi o contracţie transversală, proporţională cu forţa de tracţiune. Deci deformaţia rezultată este o alungire longitudinală cu o contracţie transversală. Între alungirea longitudinală şi contracţia transversală se poate stabili un raport a cărui valoare este întotdeauna mai mică decît 1/2. Pentru multe substanţe cristaline valoarea raportului este apreciată la 1/4.

Compresiunea longitudinală este provocată de o forţă care acţionează cu efect de presiune. În acest caz, odată cu compresiunea are loc şi o dilatare transversală a corpului, proporţională cu forţa ce împinge unilateral corpul. Şi în acest caz se poate stabili un raport între compresiunea longitudinală şi dilatarea transversală.

Scanned with OKEN Scanner

Ca efecte ale presiunii orientate, cristalele pot fi supuse la deformaţii de comprimare şi întindere cu efect de îndoire (încovoiere), sau la deformaţii de torsiune, provocate de un cuplu aplicat la unul din capetele cristalului care produce o răsucire a acelui capăt.

Rezultă că un cristal solicitat de diferite acţiuni mecanice exterioare poate suferi deformaţii elastice. Acestea pot să dispară şi corpul să revină la forma iniţială, atunci cînd cauza care le-a produs a încetat, însă mai înainte ca valoarea forţei pe centimetru pătrat să depăşească o anumită valoare (limita de elasticitate).

Determinarea *coeficientului de elasticitate*, sau a inversului acestuia — *modulul de elasticitate* — poate furniza date utile pentru recunoaşterea substanţelor cristalizate.

Substanţele amorfe au acelaşi coeficient de elasticitate în toate direcţiile, adică dacă reprezentăm aceste valori prin cîte un vector, atunci locul geometric al extremităţilor vectorilor este o sferă. Se exceptează cazul deformaţiilor elastice unilaterale.

La substanţele cristalizate, coeficientul de elasticitate variază cu direcţia şi suprafaţa vectorială este cu mult mai compicată. Ea nu mai seamănă cu suprafaţa vectorială determinată de alte proprietăţi, ci este o suprafaţă mai complicată de ordinul 4, care are totuşi un centru de simetrie şi care stă într-un raport direct cu simetria geometrică a cristalului.

Pentru construirea suprafeţei de elasticitate la cristale este nevoie de determinarea unor constante al căror număr este în raport invers cu gradul de simetrie. Aşa de exemplu, pentru sistemul triclinic sînt necesare 21 constante, în timp ce la sistemul cubic sînt necesare 3 constante, care corespund cu cele trei direcţii de simetrie şi anume cu: $3A^4$ şi $4A^3$, care pot fi alternativ direcţii de maximum sau minimum de elasticitate, iar cele $6A^2$ pot avea valori intermediare (fig. 73).

În general suprafeţele de elasticitate ale feţelor de cristale pot fi studiate dacă se determină coeficientul de elasticitate sau modulul corespunzător pentru fiecare direcţie conţinută în planul feţei.

În ceea ce priveşte deformaţiile pe care le suferă structura reticulară în cazul deformaţiilor elastice unilaterale se constantă că reţelele se păstrează, dar simetria nu mai este conservată. De exemplu o reţea cubică, supusă unei compresiuni sau unei tracţiuni după o axă de simetrie ternară A^3, capătă simetria reţelei romboedrice. Simetria cubică se pierde prin faptul că cele $4A^3$ au fost solicitate în mod diferit.

Este important de menţionat că deformaţiile elastice influenţează şi proprietăţile optice ale corpurilor; consecinţele acestor deformaţii devin perfect vizibile la microscop.

Substanţele amorfe (de exemplu sticla) supuse deformaţiilor elastice relativ de scurtă durată capătă proprietăţi care sînt în funcţie de eforturile la tracţiune sau presiune pe care le suportă şi în acelaşi timp de forma bucăţii supusă eforturilor.

Substanţele cristalizate supuse deformaţiilor elastice îşi pot modifica proprietăţile lor optice în funcţie de izotropia sau anizotropia lor astfel:

— cristalele izotrope pot deveni birefrigente, mai rar uniaxe, însă de cele mai multe ori biaxe;

Scanned with OKEN Scanner

— cristale anizotrope uniaxe pot rămîne optic uniaxe, cu o birefrigenţă mai puternică sau mai slabă (în cazul în care presiunea în cristal acţionează după direcţia unică-propria lui axă optică), iar cristale anizotrope biaxe după o anumită direcţie îşi pot modifica unghiul axelor optice care poate să crească sau să devină egal cu 0.

Deformaţiile elastice pot influenţa şi absorbţia luminii, în sensul că prin tensiunile care iau naştere în corp pot să se producă şi fenomene de policro-

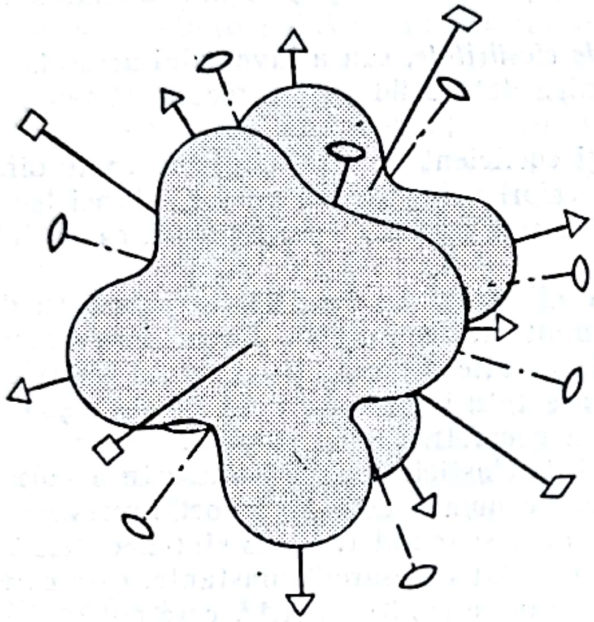


Fig. 73. Suprafaţa de elasticitate la sistemul cubic.

ism (pleocroism) la corpurile care nu posedă obişnuit această proprietate. Din punct de vedere practic proprietatea de elasticitate a mineralelor este un important caracter de recunoaştere pentru multe din ele. De exemplu: cristalele de muscovit sau biotit în lame subţiri sînt foarte elastice; talcul şi gipsul sînt flexibile; cristalele de tetraedrit şi stibiu metalic au limita de elasticitate redusă; cristalele de metale native (Ag, Au, Cu) sau unele sulfuri (calcozina) sau chiar cloruri posedă importante proprietăţi elastice care pot fi caractere de recunoaştere şi în acelaşi timp diferenţiale pentru multe din ele (v. partea descriptivă).

Proprietăţile elastice ale mineralelor sau ale agregatelor de minerale îşi găsesc o interesantă aplicaţie în metoda de prospectare seismică.

b. Deformaţii plastice (ireversibile)

O forţă exterioară care acţionează asupra unui corp poate să depăşească limita deformaţiilor reversibile fără ca forţele de coeziune ale corpului să fie învinse. În acest caz, deformaţia este remanentă adică ireversibilă. Se spune despre acest corp că este *plastic*.

Deformaţiile naturale ale rocilor provocate de fenomenele geologice de cutare şi alunecare sînt deformaţii remanente. Aceste deformaţii produc în unele cazuri modificări care determină textura rocilor metamorfice, cu care ocazii se pot produce recristalizări şi alte fenomene.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalele, după cum știm, au o structură bine definită și proprietăți de coeziune variabile cu direcția, așa încît deformațiile remanente vor fi în funcție nu numai de forțele exterioare, ci și de mărimea coeziunii pe anumite direcții ale cristalului. Prin urmare, alunecarea anumitor plane ale cristalului se face de multe ori după planele reticulare.

La cristale deformațiile plastice se pot manifesta prin: alunecări simple, translații, loviri și presări, recristalizări sau curgeri de plane.

1. Alunecările simple pot duce la formarea maclelor secundare sau mecanice. În natură se întîlnesc cristale care avînd un grad de plasticitate pot, sub impulsul unei presiuni care nu depășește limita de rupere, să sufere o alunecare a planelor reticulare componente. Operația se produce în așa fel, încît partea care alunecă capătă o poziție riguros simetrică față de partea rămasă în poziție inițială, rezultînd o maclă. Macle formate în asemenea condiții se întîlnesc la calcit, care poate macla prin presarea unui romboedru rezultat din clivaj prin două plane, (fig. 74, *a*), sau dacă se acționează cu o

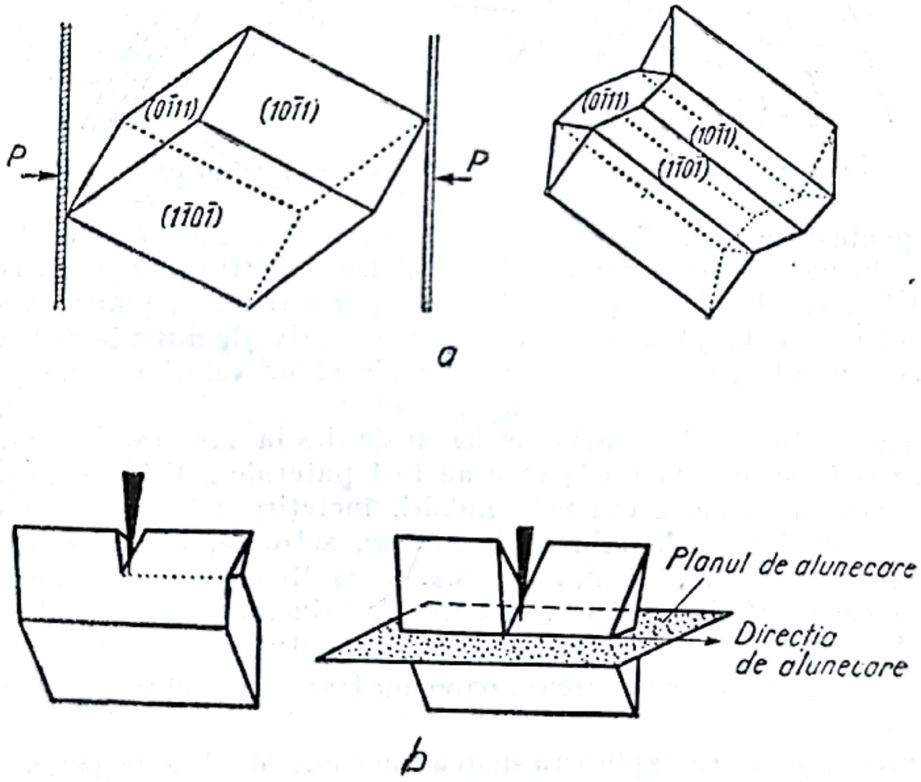


Fig. 74. Obținerea maclelor prin alunecare de plane la calcită:
a — prin presarea unui romboedru prin două plane; *b* — prin acționarea cu o lamă ascuțită.

lamă ascuțită asupra aceluiași cristal de calcit alungit după o muchie (fig. 74, *b*), în așa fel încît apăsarea să fie perpendiculară pe muchia alungită a romboedrului.

Maclele polisintetice observate la cristalele de calcit în secțiunile subțiri ce se studiază la microscop ar putea să rezulte prin alunecări de plane care se nasc chiar prin procesul de confecționare a secțiunii.

Presiunile geologice care se crează în procesele de cutare și șariaj sînt capabile să producă asemenea macle.

2. Fenomenele de translații pot duce la îndoiri, încrețiri și laminări de cristale. Adesea se observă pe anumite fețe de cristal o serie de striuri paralele foarte fine (fig. 75), avînd între ele distanțe mai mari sau mici. Aceste striuri corespund unor plane paralele ale cristalului, care se pot deplasa sub forma unor pachete de diferite grosimi, fără pierderea integrală a coeziunii. Depla-

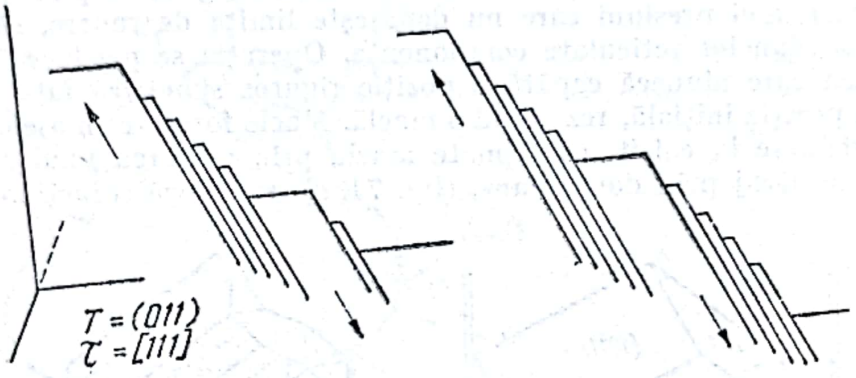


Fig. 75. Deplasări pe plane de alunecare într-un cristal.

sarea se poate face în mod treptat, pe un plan de alunecare numit *plan de translație* (T) pe o direcție numită *direcție de translație* (notată cu τ). De obicei planele de translație pot fi: plane ale structurii reticulare, plane de simetrie ale cristalelor sau chiar plane de clivaj. În ceea ce privește direcția de translație, aceasta corespunde cu dreptele reticulare ale căror valori parametrale sînt mici.

Asemenea deformații se întîlnesc destul de des la mineralele componente ale rocilor și în special la rocile care au fost puternic solicitate de presiuni. Ele se manifestă în acest caz prin îndoiri, încrețiri și laminări de cristale, observate de multe ori la mineralele foioase, solzoase, lamelare, cum sînt: micele, cloritele, grafitul, talcul, gipsul ș.a. De multe ori în urma unor presiuni foarte puternice suferite de rocă, chiar unele minerale nefoioase, de exemplu feldspatul și cuarțul, pot suferi astfel de deformații.

Ridicarea temperaturii ușurează oarecum translarea (alunecarea) planelor cristalului.

Alunecarea pe plane explică răsucirea unor cristale de sare gemă. Datorită faptului că este foarte plastică sarea permite o deplasare relativă a planelor după fața de dodecaedru romboidal (110). Prin acest fenomen se explică și existența cristalelor răsucite și îndoite de gips, cît și alte fenomene naturale, de exemplu curgerea ghețarilor.

Menționăm că fenomenul mecanic al translațiilor, observat la cristale naturale, a servit ca punct de plecare pentru explicarea structurilor cristaline, în ipoteza unui sistem de puncte fix și altul mobil. În urma acestui fapt s-a ajuns la stabilirea a 65 grupări posibile — numite și grupări de translație (mișcare) — iar mai tîrziu Fedorov, prin operații mai complicate, a stabilit

Scanned with OKEN Scanner

existenţa a 230 grupări spaţiale, care explică perfect structura internă a substanţelor cristalizate.

3. Lovirea şi presarea cristalelor pot duce la alunecări simple şi la translaţii ale planelor reticulare. Tot ca deformaţii plastice sînt interpretate şi anumite crăpături ce pot apărea pe o faţă de cristal în urma unei loviri bruşte cu un vîrf ascuţit, sau în urma unei presiuni exercitată asupra unei feţe de cristal de un corp cu vîrful rotunjit. Aceste crăpături avînd forma unor figuri, care păstrează simetria corespunzătoare feţei, pot fi independente de direcţiile de clivaj şi se clasifică astfel:

Figuri de lovire. Dacă pe o faţă de cub a unui cristal de sare gemă se dă o lovitură bruscă într-un punct oarecare cu un vîrf de oţel, în aşa fel încît vîrful să pătrundă nu prea mult în cristal, se naşte în jurul acestui punct o figură de lovire în formă de stea cu patru raze (fig. 76, *a*) îndreptate către cele patru colţuri ale feţei. Între razele stelei se produce în acelaşi timp o uşoară translaţie a planelor feţei, paralelă cu muchiile feţei de cub.

La mica, figura de lovire obţinută în acelaşi fel pe faţa de clivaj (001) are forma de stea cu 6 raze, toate orientate paralel cu feţele (110), $(1\bar{1}0)$ şi 010 (fig. 76, *b*). Raza paralelă cu faţa (010), adesea este mai lungă decît toate

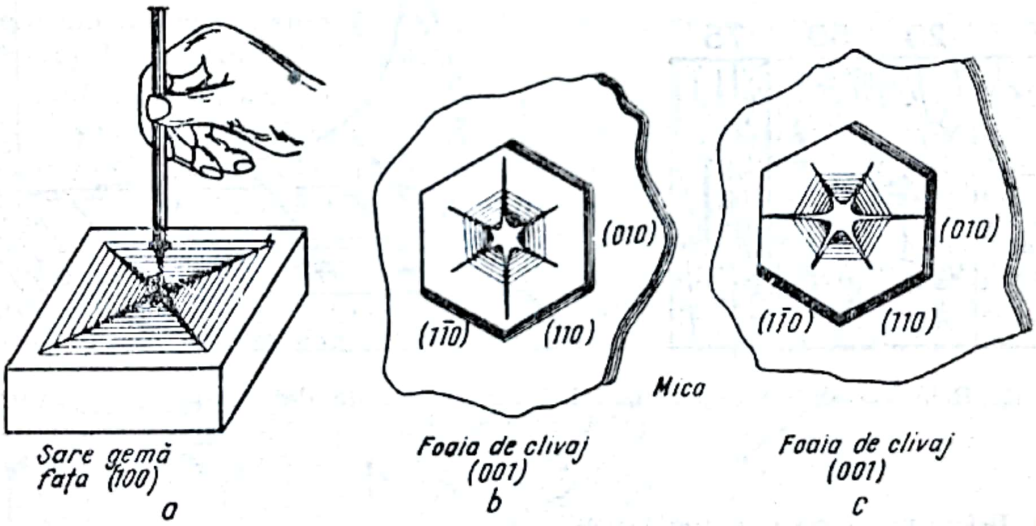


Fig. 76. Figuri de lovire şi presare:
a — la sare gemă, figură de lovire pe faţa (100); *b* — la mica, figură de lovire pe faţa (001); *c* — la mica, figură de presare pe faţa (001).

celelalte, aceasta putînd servi la orientarea feţei atunci cînd foii de clivaj îi lipseşte conturul geometric.

Figuri de presare. Întrutotul asemănătoare cu figurile de lovire sînt şi figurile de presiune. Acestea se produc dacă pe o faţă de cristal în loc să lovim cu un vîrf ascuţit apăsăm puternic cu un corp cu vîrful rotunjit. Prin presarea în acest fel a unei foi de clivaj (001) a unui cristal de mică se obţine, ca şi în cazul lovirii, o stea cu 6 raze (fig. 76, *c*), însă de data aceasta raza cea mai lungă este aşezată perpendicular pe faţa (010).

4. Recristalizarea, sau curgerea de plane, este de asemenea o consecinţă a procesului de alunecare. Deformaţiile permanente manifestate prin feno-

Scanned with OKEN Scanner

mene de alunecare sau translaţie pe care le suferă cristalele nu aduc vreo vătămare în reţelele cristaline. Dar se întîmplă adesea ca solicitările la care sînt supuse cristalele în natură să întreacă limita plasticităţii, sau ca translaţiile ce se produc în acelaşi timp după mai multe direcţii să aibă ca efect modificarea sau distrugerea reţelei cristaline. În urma acestor deformaţii, cristalul are tendinţa să-şi refacă reţeaua printr-un proces de recristalizare. Astfel, în locul cristalelor de dimensiuni mari, cu reţele cristaline deranjate (prea mult îndoite, sau prea mult maclate) pot să apară datorită alunecărilor de plane, construcţii de reţele omogene, însă de dimensiuni mai mici.

În tehnică, fenomenul se observă la o puternică prelucrare a metalelor, care recristalizează, eventual prin încălzire. În condiţii naturale se poate produce recristalizarea unor sulfuri metalice (galenă, blendă, colcopirită).

În ultima vreme s-au stabilit, experimental, pe seama agregatelor de metale, relaţii între gradul de deformare, temperatură şi mărimea deformaţiei. Din rezultatele acestor experienţe s-au tras concluzii şi pentru agregatele de minerale (roci), care în principiu se comportă asemănător (fig. 77).

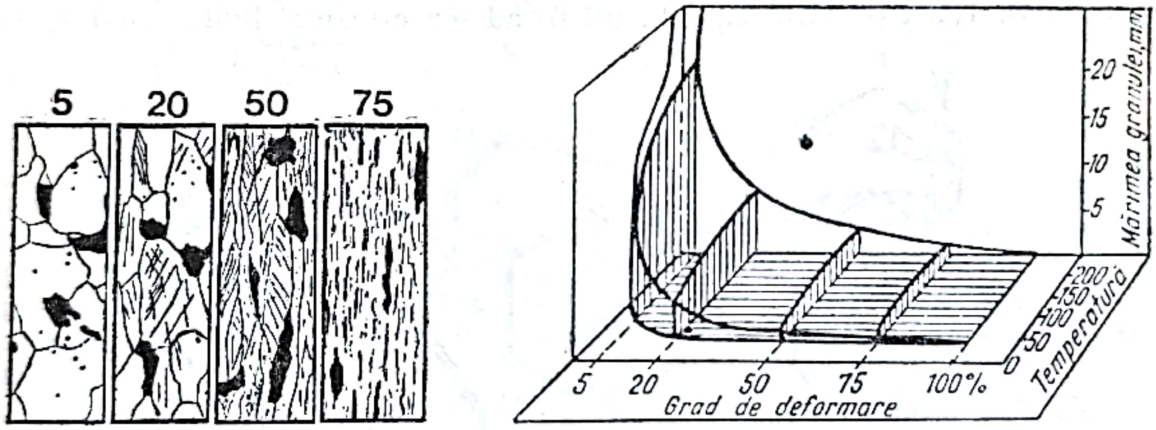


Fig. 77. Relaţii stabilite experimental între gradul de deformare, temperatură şi mărimea granulei.

c. Deformaţii permamente (reziduale)

Deformaţiile de care ne-am ocupat pînă acum au fost provocate de forţe care, prin acţiunea ce exercitau asupra edificiului cristalin, nu înlăturau starea de coerenţă a cristalului. Ele ajungeau pînă la a imprima cristalului deformaţii elastice şi plastice.

Dacă intensitatea forţelor exterioare creşte, trecînd peste limitele elasticităţii şi a plasticităţii, învingînd deci forţa de coeziune a cristalului, atunci cristalul este supus la o deformare rupturală. În acest caz, forţa care intervine pentru a produce fragmentarea cristalului, calculată în kilograme pe cm^2, se consideră drept *rezistenţa la rupere* a cristalului.

Rezistenţa la rupere a cristalului depinde: 1) de modul în care forţa acţionează asupra cristalului (prin presiune, tracţiune, încovoiere, torsiune, lovire, zgîriere, şlefuire, sfredelire etc.); 2) de direcţia în care este solicitat

Scanned with OKEN Scanner

cristalul; 3) de forma geometrică asupra căreia se exercită forţa; 4) de mărimea secţiunii transversale asupra căreia acţionează forţa.

Pentru a ilustra felul cum variază rezistenţa la diferite eforturi cu direcţia, dăm mai jos cîteva date din determinările experimentale făcute pentru cuarţ, sub formă de valori medii, în kg/cm².

Direcţia	Rezistenţa la presiune	Rezistenţa la tracţiune	Rezistenţa la încovoiere
Paralel cu axa *Z*	25 000	1 160	1 400
Perpendicular pe axa *Z*	22 800	850	920

Este de remarcat că valorile determinate în laborator sînt condiţionate de existenţa unor microfisuri superficiale, şi că în cazul unui cristal pe cale de creştere sau de dizolvare valorile reale pot fi mult mai mari. De exemplu, sarea gemă poate depăşi rezistenţa la rupere a oţelului dacă se elimină microfisurile.

În general, rezistenţa pe care o opune coeziunea moleculelor constituente la acţiunea unei forţe exterioare care caută să-i distrugă structura este o caracteristică specifică şi constantă a mineralelor, cu condiţia ca ele să fie omogene.

Deformaţii permanente (reziduale) cu caracter ruptural ale mineralelor sînt clivajul, spărtura şi duritatea.

Clivajul mineralelor. Unele cristale prezintă proprietatea de a se desface printr-un şoc sau prin dezlipire cu ajutorul unei lame ascuţite într-o serie de lamele paralele cu un plan, care are totdeauna aceeaşi orientare în cristal. Se spune în acest caz că cristalul clivează paralel cu acest plan.

Clivajul este condiţionat de structura reticulară cristalină. Planele de clivaj sînt plane de cea mai mare densitate materială. Acestea sînt şi planele în interiorul cărora coeziunea este mai mare. După planele reticulare cu densitate mare, cristalele se vor desface mai uşor în plane paralele.

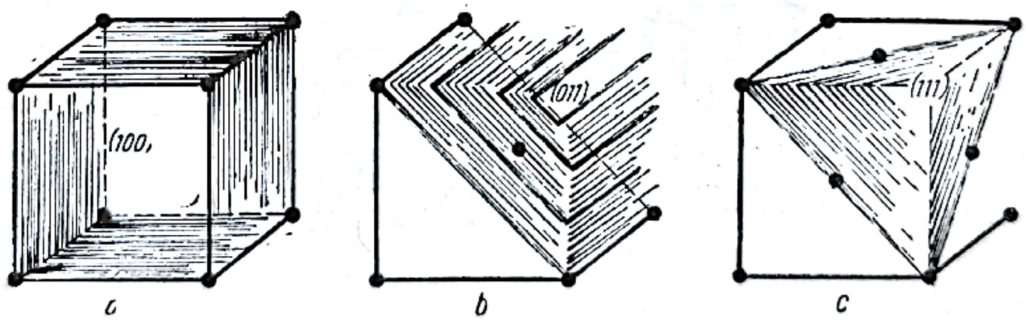


Fig. 78. Clivaj după feţele cu indici mici:
a — după (100); *b* — după (011); *c* — după (111).

Feţele după care se produce clivajul (fig. 78) sînt de obicei feţele care corespund indicilor celor mai mici, de exemplu (100), (011), (111), (001) etc.

La unele minerale însă clivajul este mai de grabă în legătură cu tipul sau natura forţelor ce se exercită între particule, decît cu densitatea planelor reticulare. Astfel la grafit, feţele se detaşează foarte uşor după stratele care

Scanned with OKEN Scanner

se dovedesc a fi cel mai slab legate în rețea și cu o distanță reticulară mai mare.

În interiorul planelor de clivaj, coeziunea avînd valori mxime, cristalele care clivează după aceste plane prezintă perpendicular pe fețele de clivaj întotdeauna minimum de coeziune.

Calitatea clivajului (bun, slab etc.) variază de la cristal la cristal și din acest punct de vedere se pot distinge:

— Clivaj perfect, atunci cînd desfacerea în foi se produce foarte ușor și fețele clivate sînt perfect plane și reflectă lumina foarte bine (mică, gips). Luciul unor astfel de fețe este deci puternic. În cazul în care și în interiorul feței se produc reflexe datorită altor plane mai fine de clivaj, atunci se pot produce fenomene de interferență, care imprimă cristalului un luciu sidefos. În cazul cînd nu se produc fenomene de interferență, fețele clivate prezintă luciu adamantin sau luciu puternic metalic.

— Clivajul bun se produce relativ ușor. Fețele clivate sînt încă plane (baritina și calcita). Luciul este ceva mai slab decît la mineralele cu clivaj perfect și sticlos.

— Clivajul neperfect se produce mai greu. Fețele clivate nu mai sînt așa de plane, ceea ce înseamnă că planul după care are loc clivajul este perpendicular pe o direcție care corespunde unui maxim de coeziune puțin accentuat. Luciul fețelor de clivaj neperfect este gras.

Cînd un mineral posedă mai mult decît două plane de clivaj, se poate obține din cristalele sale un solid numit „solid de clivaj". Solidul de clivaj al galenei este un cub, al diamantului un octaedru, al baritinei o prismă dreaptă cu baza rombică etc.

După poziția fețelor, clivajul se numește *cubic*, *octaedric*, *bazal* și *prismatic* (fig. 79), *dodecaedric* etc; se poate întîmpla ca un cristal să cliveze după fețe deosebite, însă acestea se disting adesea după calitatea clivajului sau a luciului.

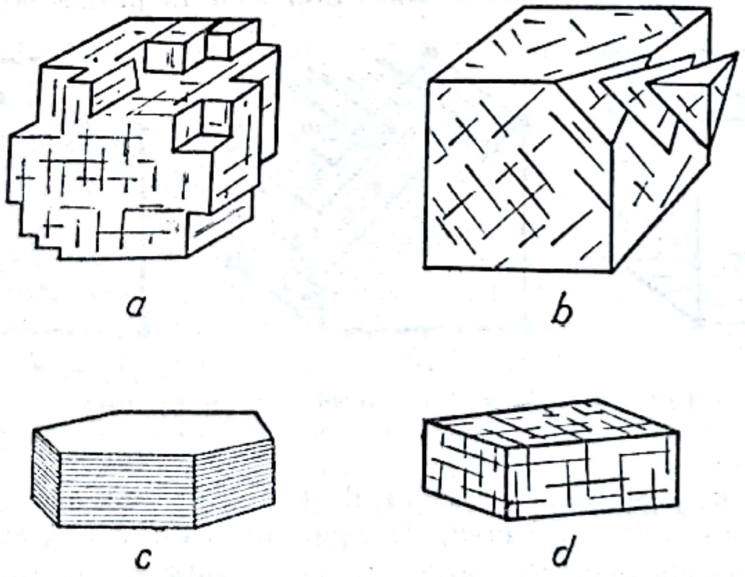


Fig. 79. Clivajul definit după poziția fețelor:
a — cubic, la galenă; *b* — octaedric, la fluorină; *c* — bazal, la mică; *d* — bazal și prismatic, la baritină.

Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere practic, clivajul fiind caracteristic pentru fiecare specie minerală, poate servi la recunoaşterea lor. Recunoaşterea este uşurată în secţiuni la microscop, în care cristalele se găsesc deja secţionate paralel cu o faţă, pe care lasă să se vadă, de exemplu, urmele de clivaj după două direcţii al căror unghi poate fi măsurat. De exemplu, la piroxeni şi amfiboli (fig. 80, *a*, *b*) în secţiunea (001) se pot recunoaşte urmele de clivaj după feţele (110) şi ($1\bar{1}0$). La piroxeni unghiul dintre cele două feţe este egal cu 88°, iar la amfiboli cu 124°. La feldspat clivajul poate fi observat pe faţa (100) sau şi pe faţa (010) (fig. 80, *c*).

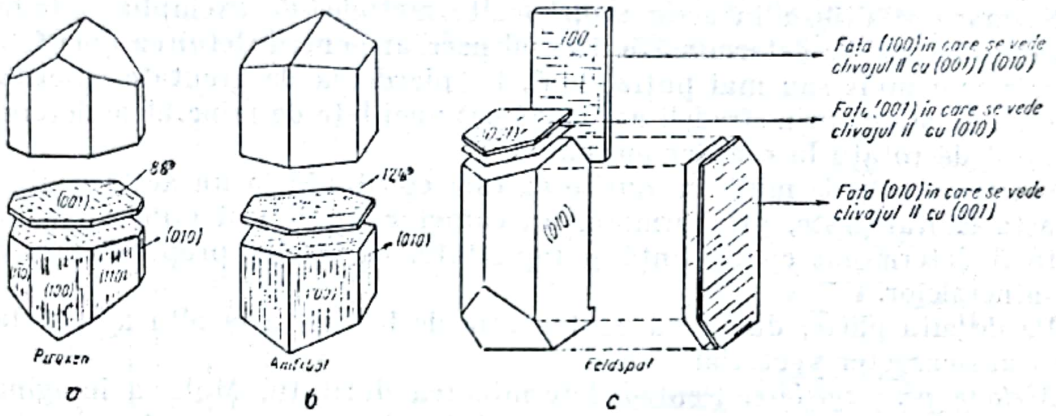


Fig. 80. Clivajul după două direcţii:
a — la piroxeni; *b* — la amfibol; *c* — la feldspat.

Clivajul are o deosebită importanţă practică în determinarea mineralelor, mai ales că de această proprietate este legat, într-o anumită măsură, luciul mineralului. De remarcat că, printr-o singură operaţie mecanică distingem pe loc şi imediat două caractere diferenţiale ale mineralelor, şi pe deasupra cu mijloacele cele mai simple.

Spărtura mineralelor. Cîteodată pentru a se recunoaşte aspectul adevărat al mineralelor, este nevoie să se înlăture, prin spargere, suprafaţa alterată. În felul acesta se obţine o spărtură proaspătă, al cărei aspect este, de foarte multe ori, un caracter distinctiv.

Un mineral fără clivaj, supus unei lovituri, se sparge în mod neregulat. Spărtura se produce însă şi în cazul prezenţei clivajului, însă în alte direcţii decît acelea ale clivajului. Spărtura sau casura este un criteriu de recunoaştere a mineralelor.

Se recunosc *spărturi lamelare*, de exemplu la cristalele de gips sau de calcit, *spărturi fibroase* la gips şi aragonit, *spărturi radiale* la unele minerale concreţionare cu fibre divergente (de exemplu la marcasit), *spărturi neregulate* la calcarele grosiere, *spărturi compacte* la calcarele litografice, *spărturi pămîntoase* la cretă şi caolin, *spărturi aşchioase* la jadeit, vezuvian ş.a., *spărtură concoidală* (care amintesc forma unei cochilii bivalve cu striuri de creştere) la cuarţ, opal, obsidian.

Duritatea. Această proprietate se poate defini ca o rezistenţă pe care coeziunea moleculară a unui mineral o opune unei forţe care caută să-i dis-

Scanned with OKEN Scanner

trugă rețeaua. Duritatea poate fi estimată după rezistența la zgîriere, șlefuire sau sfredelire a mineralelor.

Felul cum se comportă mineralele față de aceste acțiuni prezintă importanță atît din punct de vedere practic, cît și din punct de vedere teoretic.

De obicei, se zice că un mineral este mai dur decît un altul pe care îl zgîrie. Pe acest principiu s-au creat mai multe metode de apreciere a durității, bazate fie pe utilizarea unei serii de minerale-tip de durități cunoscute, sub forma unor fragmente, fie pe determinarea greutății cu care un vîrf ascuțit trebuie să apese asupra unei fețe de cristal pentru a-l zgîria în timp ce el se mișcă.

Se mai pot utiliza în acest scop și alte metode, de exemplu metoda cu abrazive, în care se determină fie timpul necesar pentru șlefuirea unei fețe cu pulbere mai mult sau mai puțin dură, fie pierderea de greutate suferită de mineral. În sfîrșit prin sfredelirea (găurirea) unei fețe de mineral se determină numărul de rotații la o adîncime dată.

S-a remarcat, de mult, că duritatea este constantă la un același mineral. Această calitate este, prin urmare, un caracter specific al mineralelor, care poate fi determinat cu ușurință și rapiditate, ca și alte proprietăți coezive ale mineralelor.

Pe de altă parte, duritatea poate varia de la o față la alta a cristalului, adică are caracter vectorial.

Metoda prin zgîriere. Pentru determinarea durității, Mohs a imaginat o scară formată din 10 minerale tip, cu ajutorul cărora se poate caracteriza duritatea relativă a diferitelor minerale:

1. Talc 2. Gips	Zgîriate de unghie
3. Calcit 4. Florină 5. Apatit	Zgîriate de un cuțit cu lamă de oțel, sau de sticlă
6. Ortoză	Nu este zgîriată de oțel. Nu zgîrie sticla
7. Cuarț 8. Topaz 9. Corindon 10. Diamant	Zgîrie sticla. Lovite cu ciocan de oțel scînteiază

Practic pentru a avea o idee asupra durității unui oarecare mineral, se încearcă să se zgîrie mineralul: 1) cu unghia; 2) cu un cuțit de oțel și 3) cu o bucată de sticlă.

Dacă se dorește să se obțină o precizie mai mare se încearcă să se compare mineralul cu diferitele așchii de minerale din scara lui Mohs.

Zgîrierea trebuie făcută cu vîrfuri ascuțite. Atunci cînd un mineral este zgîriat, suprafața pe care s-a făcut zgîrierea trebuie bine ștearsă pentru a ne asigura dacă praful lăsat nu aparține mineralului cu duritatea inferioară.

În privința felului în care se comportă mineralul la zgîriere trebuie remarcat că duritatea nu are aceeași valoare pe toate fețele unui cristal (fig. 81, *a*) și că duritatea poate să varieze pentru o aceeași față după direcția și sensul zgîrieturii (fig. 81, *b*). Alterațiile superficiale pot duce la determinări inexacte.

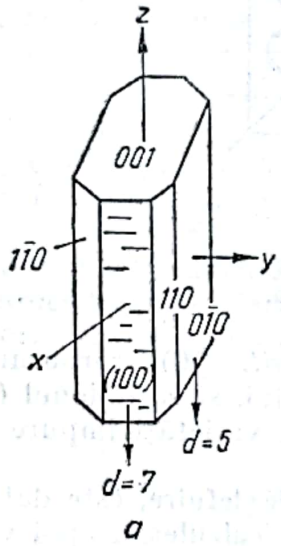
În privința scării de duritate a lui Mohs, trebuie de remarcat că gradația în scară nu este echivalentă între toate gradele, diferența de duritate fiind mult mai mare între mineralele de la gradele 8 și 9 sau 9 și 10, decît între 4 și 5.

Scanned with OKEN Scanner

Această neechivalență apare evidentă (după cum se va vedea mai departe), dacă se compară scara lui Mohs cu datele obținute de Rosival, prin metoda cu un abraziv în care s-a luat duritatea corindonului egal cu 1 000. Prin urmare scara lui Mohs nu dă valoarea absolută a durității.

Seebek a măsurat duritatea unei fețe de cristal prin indicarea greutății (g) cu care se apasă asupra unui vîrf de oțel sau de diamant (V) pentru a zgîria fața de cristal (Cr) pus în mișcare de o contragreutate (G). Aparatele bazate pe acest principiu se numesc *sclerometre*.

Un sclerometru (fig. 82) se compune dintr-un cărucior A, care poate fi pus în mișcare de o greutate G și care poartă mineralul de studiat. Deasupra mineralului se găsește un vîrf de oțel, fixat la una din extremități printr-o pîrghie. Aparatele servesc la determinarea mai exactă a durității. Valorile



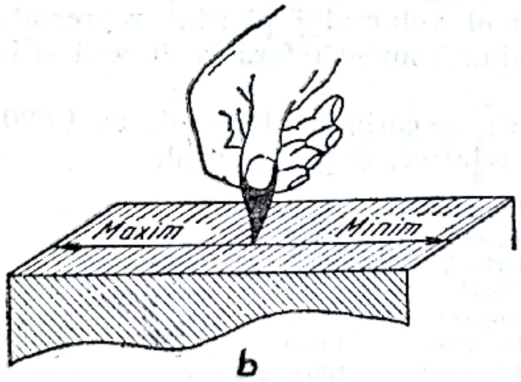


Fig. 81. Comportarea mineralului la zgîriere: *a* — variabilă cu fața (la disten); *b* — variabilă cu direcția și sensul zgîrierii pe aceeași față.

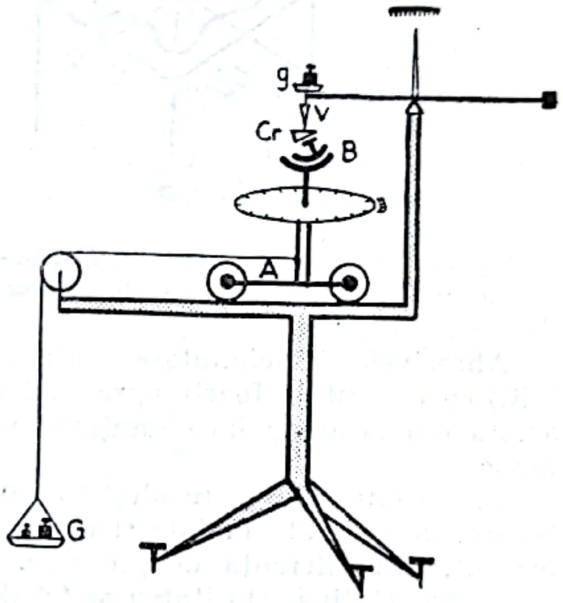


Fig. 82. Sclerometru.

căpătate pot fi reprezentate prin vectori. Unind capetele vectorilor care au aceeași origine se obține o curbă de egală duritate. Aceste curbe permit să se exprime diferențele de duritate observate pe diferite direcții în cristale. De exemplu, pe fața de bază (001) a unui cristal rombic de baritină (fig. 83, *a*) se întîlnesc patru minime care corespund direcțiilor duse prin centrul feței (001), paralele cu fețele (110) și (1$\bar{1}$0), care în realitate sînt fețele după care se produce clivajul. Se mai găsesc de asemenea și patru maxime care cores-

Scanned with OKEN Scanner

pund cu diagonalele feţei, adică cu axele $X\bar{X}$ şi $Y\bar{Y}$. De asemenea la florină (fig. 83, *b*) apare o curbă asemănătoare cu maximele după alte direcţii.

Metoda şlefuirii cu abrazivi. Duritatea se mai măsoară şi prin rezistenţa pe care o opune mineralul cînd este supus şlefuirii prin intermediul unui abraziv (A. Rosiwal, 1896). Principiul metodei se bazează pe faptul că mineralele cu o duritate mai mare, fiind mai rezistente, se şlefuiesc mai greu şi mai încet, pe cînd acelea cu o duritate mai mică se şlefuiesc mai uşor.

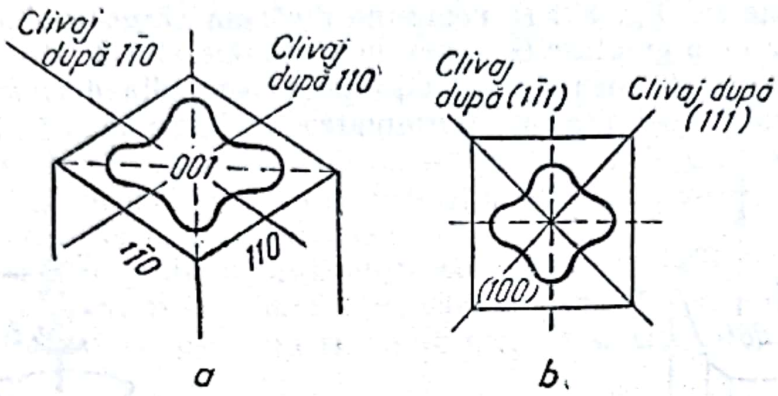


Fig. 83. Curba de egală duritate:
a — la baritină; *b* — la fluorină.

Abrazivele întrebuinţate sînt: diamantul (*Durit.*=10), carborundumul (SiC) cu o duritate foarte apropiată de a diamantului, şi corindonul (*D*=9); acesta din urmă se întrebuinţează sub forma unei varietăţi impure feruginoase.

Uzura mineralului, rezultată în urma operaţiei de şlefuire, este dată de diferenţa de greutate înainte şi după şlefuirea sa. Se calculează apoi volumul pierdut, din diferenţa de greutate. Inversul volumului pierdut reprezintă duritatea relativă. Duritatea astfel determinată nu se referă la direcţii ci la feţe întregi.

După această metodă, considerînd duritatea corindonului egală cu 1 000, s-a întocmit următoarea scară de duritaţi relative, după Rosiwal.

1. Talc $= \frac{1}{33} = 0{,}30$
2. Gips $= \frac{5}{4} = 1{,}25$
3. Calcit $= \frac{9}{2} = 4{,}5$
4. Fluorină $=5$
5. Apatit $=6{,}5$
6. Ortoză $=37$
7. Cuarţ $=120$
8. Topaz $=175$
9. Corindon $=1\,000$
10. Diamant $=100\,000$

Ca etalon poate fi luat şi cuarţul căruia în această scară i se atribuie duritatea 100.

Valorile acestei scări de durităţi relative sînt variabile în funcţie de presiune, viteză de frecare, timp, suprafaţa feţei etc. Se remarcă, în orice caz, că între gradele 3 şi 4, apoi 4 şi 5 valorile sînt foarte apropiate, în timp ce pentru gradele 6 pînă la 10 şi în special între 9 şi 10, valorile sînt foarte depărtate.

Scanned with OKEN Scanner

Metode prin sfredelire sau prin găurire. Aceste metode constau în determinarea numărului de rotaţii care se fac cu un sfredel pentru a se obţine o gaură de o adîncime egală pe diferite feţe ale unui mineral, sau pe diferite minerale. Vîrful sfredelului trebuie să fie foarte dur. Rezistenţa (duritatea) la sfredelire a mineralului, arată ca şi rezistenţa (duritatea) la şlefuire, valori corespunzătoare feţelor şi nu diferitelor direcţii ale aceleiaşi feţe.

Metoda prin imprimare. În această metodă se întrebuinţează aparate speciale care poartă denumirea de *durimetre.* Se cunoaşte durimetrul lui M. M. Hrusciov şi E. S. Berkovici, care este prevăzut cu un dinte de diamant în formă de piramidă tetragonală ce se aplică pe suprafaţa lucie a unui mineral. În afară de aceasta, aparatul mai este prevăzut şi cu un microscop pentru observaţii precise. Prin apăsarea dintelui pe suprafaţa mineralului se formează o mică adîncitură ale cărei dimensiuni sînt invers proporţionale cu duritatea. Datele obţinute se introduc în formula

$$2 \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{G}{l^2} = \text{duritatea} \quad [\text{în kg/mm}^2]$$

în care: G este greutatea în kg aplicată pe dinte, l — lungimea diagonalei adîncituriі (în mm), iar α = unghiul dintre feţele opuse ale piramidei (de obicei 136°).

Aplicarea ultrasunetelor la măsurarea durităţii. Unul dintre cele mai moderne procedee de determinare a durităţii mineralelor este folosirea ultrasunetelor. Pentru determinarea durităţii se întrebuinţează un aparat (fig. 84)

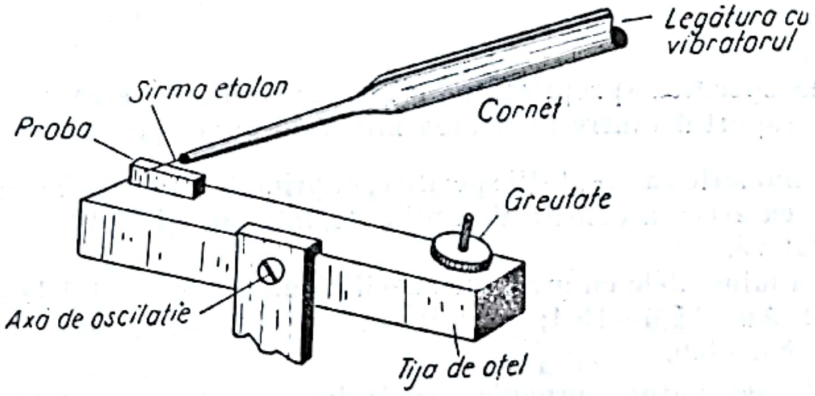


Fig. 84. Schema unui aparat cu sursă ultrasonoră pentru determinarea durităţii.

care constă dintr-o sursă ultrasonoră puternică, care transmite vibraţiile unui cornet special construit. Mineralul se aşază pe un suport în legătură cu cornetul. Cunoscîndu-se constantele sursei, frecvenţa şi caracterele unor etaloane care mai intervin în experimentare, se poate determina uşor duritatea mineralului.

S-a constatat că duritatea cristalelor poate fi redusă cu cca 35% prin iradieri ultrasonore. Avîndu-se în vedere acest lucru s-au construit dălţi ultrasonore care servesc în special în modelarea la suprafaţă a obiectelor de ceramică.

Scanned with OKEN Scanner

Din cele de pînă aici rezultă că duritatea nu poate fi determinată în valoarea ei absolută; de altfel, nici nu există încă o definiţie a durităţii din punct de vedere teoretic. Se ştie totuşi, că structura cristalului influenţează duritatea în mod decisiv. Astfel:

— duritatea scade pe măsură ce creşte raza anionului;

— duritatea creşte într-o serie izomorfă odată cu creşterea încărcării ionice;

— duritatea este în strînsă legătură şi cu alte caractere fizice (solubilitatea sau punctul de topire al unei substanţe).

Din punct de vedere practic, duritatea permite să se distingă mineralele cu aspect asemănător, ca de exemplu: calcopirita cu $D=3,5-4$ de pirită cu $D=6-6,5$; berilul cu $D=8$ de apatit cu $D=5$; corindonul cu $D=9$ de spinel cu $D=8$ sau de granat cu $D=7$.

Cunoaşterea durităţii este necesară la prepararea suprafeţelor poleite ale mineralelor, metalelor sau aliajelor în scopul studiului la microscop, la alegerea pietrelor de construcţii şi la alegerea instrumentelor de foraj.

Se menţionează, de asemenea, că procesul de alteraţie naturală (mecanică) se face mai greu simţit asupra mineralelor cu o duritate mai mare, acestea rezistînd mult mai bine la procesele naturale de transport, eroziune şi sfărîmare.

3.7. **Greutatea specifică a mineralelor (densitatea)**

Greutatea specifică (proprietate scalară de ordinul zero) a unui mineral este dată de raportul dintre greutatea mineralului şi volumul lui*).

Valoarea numerică a greutăţii specifice, exprimată în gf/cm^3, sau în kgf/dm^3, este identică cu aceea a densităţii exprimată în g/cm^3 şi identică cu greutatea specifică relativă.

În general mineralele cu greutate specifică mare sînt metalele native grele, de exemplu: Au=15,6—19,4; Ag=10—12; Ir=21—24; Pt=17—19; Hg=13,5; Cu=8,5—8,9.

Mineralele de natură organică (petrolul, ozocherita, chihlimbarul) au greutatea specifică mică, cuprinsă între 0,6—1,2.

Greutatea specifică a mineralelor utile este, de obicei, cuprinsă între 4—7,5. Mineralele de gangă au greutatea specifică între 2 şi 3,5.

Pentru determinarea greutăţii specifice a mineralelor se cunosc mai multe metode:

Metoda cu balanţa hidrostatică. Această metodă se bazează pe principiul lui Archimede. Aparatul întrebuinţat în acest scop este o balanţă care are suspendată la unul din platane o nacelă (fig. 85).

---

* Adesea prin greutatea specifică se înţelege greutatea specifică relativă, adică raportul dintre greutatea mineralului şi greutatea unui volum egal de apă distilată la temperatura de 4°C.

Scanned with OKEN Scanner

Se determină mai întîi greutatea mineralului în aer și se notează de exemplu cu x, apoi se determină greutatea mineralului în apă și se notează cu y. Greutatea specifică a mineralului este dată de relația:

$$G_s = \frac{x}{x-y}.$$

Metoda se utilizează cînd avem de-a face cu fragmente mai mari de mineral.

Metoda cu picnometrul. Aparatul este un balon special de forma celui din fig. 86, care conține o cantitate bine determinată de apă (cînd este umplut complet).

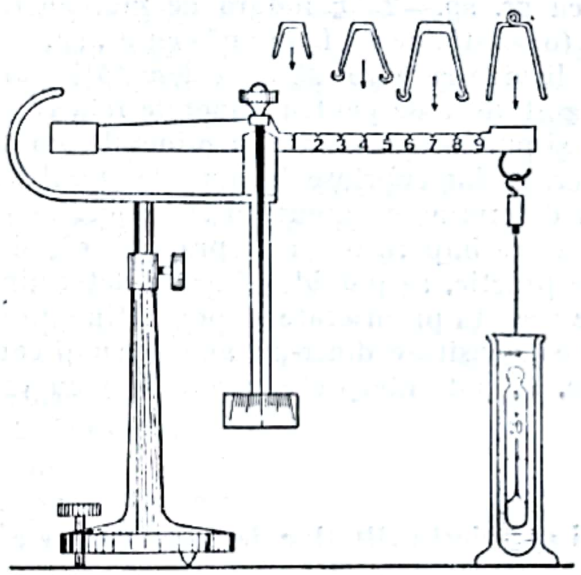


Fig. 85. Balanța Westfal-Mohr cu cavalerii care marchează greutatea specifică (1, 741).

Fig. 86. Picnometru.

Pe o balanță se determină mai întîi greutatea picnometrului umplut cu apă (y). Se determină apoi separat greutatea mineralului (x) care se introduce în aparat. Cu această ocazie se evacuează un volum de apă. Se cîntărește după aceea aparatul (p). Greutatea specifică a mineralului este dată de relația:

$$G_s = \frac{x}{x+y-p}.$$

Metoda se utilizează cînd avem de-a face cu fragmente de dimensiuni mici.

Pe același principiu se bazează și aparatul lui Le Chatelier, construit dintr-un flacon cu gîtul foarte lung și gradat.

Metoda plutirii în soluții sau metoda cu lichide grele. Prin această metodă, determinarea densității unui fragment de mineral se poate face dacă se introduce acel fragment într-un lichid a cărui densitate este cunoscută.

Mineralul introdus în lichid plutește sau cade la fundul vasului, ceea ce arată că este mai ușor sau mai greu decît lichidul întrebuințat. În cazul în care mineralul stă suspendat în lichid, acesta are aceeași densitate ca și lichidul.

Să presupunem că mineralul a fost introdus într-un lichid mai dens, în care plutește. În acest caz se diluează lichidul pînă la momentul în care mineralul pătrunde complet în lichid și rămîne suspendat. În acest moment, lichidul prezintă aceeași densitate ca și mineralul și nu rămîne atunci decît să se determine densitatea lichidului diluat. Această operație se poate face fie cu ajutorul unui densimetru, fie utilizînd minerale indicatoare, ca de exemplu: sulf 2,07; analcim 2,16; gips 2,32 etc.

Pentru rapiditate se utilizează însă o serie de lichide cu greutăți specifice cunoscute: apa, cu gr. sp. =1 la 4°C; tetraclorura de carbon, cu gr. sp. =1,6 la 15°C; bromoformul ($CHBr_3$) cu gr. sp.=2,90; iodura de metilen (CH_2I_2) cu gr. sp. =3,33; soluția Thoulet (o soluție de HgI_2 în apă) cu gr. sp. =3,196. Se utilizează de asemenea și alte lichide care pot să aibă densități mai mari.

Metoda cu lichide grele dă rezultate bune pentru minerale relativ ușoare. Cu această metodă se pot separa și pulberile mai multor minerale amestecate care, bineînțeles, au greutăți diferite, dar cuprinse în limitele stabilite.

Există și alte metode pentru determinarea greutății specifice.

Cunoașterea greutății specifice are importanță atît practică cît și teoretică. Astfel, din punct de vedere practic, se pot identifica și determina ușor mineralele în laborator. Bazat pe această proprietate se pot obține gravitativ concentrate de minerale cu aceeași densitate dintr-un amestec mai complex.

Din punct de vedere teoretic, se pot interpreta unele date cu caracter cristalochimic, genetic etc.

3.8. Caractere organoleptice și aprecieri calitative de recunoaștere a mineralelor

Pe lîngă aspectul exterior (formă, simetrie) și caracterele lor de suprafață (culoare, urmă, luciu etc.), care pot fi recunoscute pe baza simțului optic al cercetătorului, mineralele pot prezenta și alte însușiri care fac apel la alte simțuri decît cel optic: gustul, mirosul, tușeul, sunetul și altele.

3.8.1. *Gustul*

Acest caracter se manifestă mai mult la substanțele minerale lichide sau la cele solubile, care permit împărțirea lor în clase de echivalență, după cum excită organele de simț localizate în diferite regiuni ale gurii, în special suprafața superioară a limbii.

La substanțele minerale solide sau în soluție se deosebesc următoarele feluri de gusturi:

Gust *sărat* prezintă unele minerale din clasa sărurilor halogenate, a azotaților (salpetru de Chile, adesea impurificat cu NaCl sau cu Na_2SO_4), a sulfaților de metale alcaline (thenardit). Gustul sărat pare să fie datorit prezenței

Scanned with OKEN Scanner

unor ioni, de exemplu celor de clor, brom, iod etc. și este perceput de laturile și de vîrful limbii.

Gust *amar* prezintă alte minerale din clasa sărurilor halogenate. De exemplu, silvina (KCl) și unele săruri oxigenate, ca de exemplu kieseritul ($MgSO_4H_2O$) au gust amar înțepător; gust mai ușor amar dar și puțin sărat au mirabilitul ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) și glauberitul — $CaNa_2[SO_4]_2$; gust cu totul caracteristic, amar-sărat, prezintă epsomitul ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Se pare că gustul amar (de altfel ca și cel dulce) nu se datorește unor ioni, ci în general unor molecule, care ar mai conține în componența lor și H_2O sau chiar gruparea oxidrilică.

Din punct de vedere practic gustul prin senzația de sărat simțită la vîrful limbii și cea de amar simțită la baza limbii, poate da indicații asupra faptului că ne aflăm în prezența unor substanțe care conțin în amestec două minerale cu cele două gusturi diferite. Este cazul silvinitului, un amestec mecanic de KCl și NaCl, aflat de multe ori în acoperișul masivelor de sare.

Gust *dulceag*, simțit chiar la vîrful limbii, este prezentat de unii borați hidratați, ca de exemplu boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Gustul dulceag s-ar datora unor molecule care conțin H_2O. Boraxul mai oferă în același timp și un gust leșietic (fiind slab alcalin).

Gust *astringent* (senzație gustativă care se manifestă printr-o acreală-amăreală însoțită de o contracție a țesuturilor gurii) se întîlnește la alauni - Na, $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$, la goslarit - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ și la apele care stagnează în minele de sulfuri complexe (tot datorită goslaritului care se formează în urma procesului de alterare a ZnS).

Gust *slab alcalin* posedă unele minerale solide, cum sînt carbonații bazici de cupru.

Gust *acru* prezintă unele soluții apoase acide (datorită ionilor de H), de exemplu soluțiile apoase care afectează zona superficială a zăcămintelor de sulfuri.

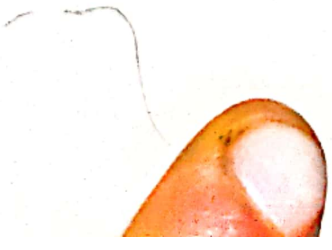
În sfîrșit alte minerale, în stare solidă, cum sînt cele cu aspect metalic, pot prezenta un gust specific *metalic*.

3.8.2. *Mirosul*

Mirosul este de asemenea un caracter senzorial de recunoaștere a mineralelor, dar se cunosc foarte puține minerale care degajă un miros specific. Această proprietate aparține numai substanțelor care sînt într-o măsură oarecare volatile sau care printr-un proces mecanic de frecare sau lovire degajă substanțe volatile capabile să impresioneze receptorii mucoasei nazale.

Astfel: petrolul,. șisturile bituminoase, sau chiar calcarele bituminoase degajă binecunoscutul miros caracteristic al acestor hidrocarburi, însoțit uneori și de miros de hidrogen sulfurat.

Unele minerale care conțin As, cum sînt însăși elementul nativ As, mispikelul (FeAsS) sau alte arseniuri, cînd sînt frecate sau puternic lovite cu un ciocan degajă un miros caracteristic de usturoi. Mirosul se simte și atunci cînd aceste minerale sînt încălzite sau calcinate.



Scanned with OKEN Scanner

Unele minerale ale metalelor rare, prinse în ganga de cuarț a unui filon, atunci cînd sînt lovite puternic cu un ciocan degajă un miros neplăcut caracteristic.

Miros caracteristic degajat prin frecare prezintă și cuprul nativ. Pirita (FeS_2), prin spargere, degajă un miros slab de sulf.

Argilele fin pulverizate, prin insuflare de aer asupra lor, exală un miros caracteristic.

Mineralele de amoniu (NH_4Cl), întîlnite ca eflorescențe pe halde, guano etc. sau ca produse de sublimare pe unele lave vulcanice (Vezuviu, Etna), degajă miros înțepător de amoniac. Pe deasupra au și gust acru.

Mirosul de H_2S este degajat adesea de unele izvoare sulfuroase, cît și de gazele din zăcămintele de petrol.

3.8.3. *Pipăitul (tușeul) mineralelor*

Pipăitul sau tușeul mineralelor permite de asemenea o apreciere calitativă cu totul relativă a unor calități fizice ale mineralelor.

Astfel, pipăitul permite o evaluare a conductivității termice prin senzația de rece atunci cînd mineralele (rocile) sînt bune conducătoare de căldură. Se pot distinge astfel topazul de cuarț, atunci cînd ambele minerale au culori asemănătoare: topazul se simte mai rece la pipăit pentru că are o conductivitate termică mare. De asemenea marmora este mai rece decît alte minerale cu care se aseamănă (de exemplu gipsul sau baritina).

Pipăitul permite de asemenea să simțim la unele minerale, îndeosebi în stare de pulbere, senzația de foarte gras pe degete. De exemplu calcul și steatitul, care sînt foarte grase la pipăit, se deosebesc de mineralul argilos pirofilit, cu care se aseamănă foarte mult, dar care dă o senzație slabă de gras pe degete. Gras la pipăit apare și grafitul. Senzația unei substanțe grase la pipăit o lasă și pulberea jarositului — $KFe_3'''[(OH)_6|(SO_4)_2]$. Această calitate îl deosebește de oxidul de fier hidratat ($HFeO_2 \cdot Aq$) cu care se aseamănă la culoare, dar care este aspru și nisipos la pipăit.

Plăcut și maleabil se simte la pipăit amiantul. Aspru la pipăit apare caolinitul în mase pămîntoase uscate etc.

3.8.4. *Alte aprecieri senzoriale calitative de recunoaștere a mineralelor*

Unele calități de recunoaștere a mineralelor fac apel chiar la simțul auditiv al cercetătorului.

Așa se întîmplă de exemplu cu masele de ceruzit ($PbCO_3$), care prin cădere sau spargere cu ciocanul produc un sunet asemănător cu acela al unui geam care se sparge. Minerii folosesc această proprietate la exploatarea minereului de ceruzit.

Carnalitul ($MgCl_2KCl \cdot 6H_2O$), pe lîngă gustul amar, sărat și astringent la dizolvarea în apă dă naștere unui sunet asemănător cu scîrțîitul zăpezii înghețate. Acest fenomen se explică prin faptul că mineralul include bule de gaz sub presiune mare, mai mult decît alte minerale. Datorită acelorași

Scanned with OKEN Scanner

bule de gaz închise în masa sa, care se dilată spontan atunci cînd este sfredelit cu un cuţit ascuţit, carnalitul pocneşte.

Unele roci, de exemplu fonolitele, atunci cînd sînt lovite produc un sunet aproape metalic (de aici şi denumirea de „fonolite").

Se mai întîlnesc în natură minereuri de fier (concreţiuni limonitice, uneori şi manganoase) cu cavităţi în interiorul cărora se găsesc mici sfere mobile. Agitînd concreţiunile aproape de ureche (alteori şi mai de departe) se aude distinct un sunet.

În general, loviturile date mineralelor (minereurilor) permit, după sunetul mai mult sau mai puţin înalt (ascuţit), să se distingă dacă acestea sînt fisurate, cavernoase sau compacte.

Minerii, care folosesc în munca lor zilnic acţiunea şocului, ajung, după o îndelungată practică, la o adevărată virtuozitate în recunoaşterea mineralelor după sunete.

Unele minerale, cum sînt cele argiloase, sau uneori magnetitul, lipesc limba fiindcă sînt foarte poroase şi absorb cu uşurinţă umiditatea. Dikitul, un mineral argilos, posedă această proprietate cînd este uscat; pe deasupra, avînd şi o duritate mică, permite o lustruire cu unghia.

Toate proprietăţile enumerate pînă aici ajută fie la determinarea mineralelor, fie la verificarea unor determinări deja făcute.

Principalele calităţi de recunoaştere macroscopică a mineralelor rămîn însă cele de suprafaţă (culoarea, urma, luciul etc.), care se bazează pe simţul optic şi pe memoria vizuală, care se dezvoltă numai după o îndelungată practică.

3.9. Comportarea radiaţiei electromagnetice faţă de structurile interne ale cristalelor (mineralelor)

Consideraţii în legătură cu natura luminii. Deoarece la determinarea constantelor optice ale mineralelor este vorba de propagarea luminii în cristale, reamintim principalele teorii care au căutat să dea o explicaţie comportării undelor luminoase în interacţiunile lor cu cristalul.

Teoria corpusculară (*ipoteza emisiunii*) (formulată de Newton în 1669) admite că razele luminoase sînt constituite din particule extrem de mici — corpuscule luminoase.

În ceea ce priveşte concluziile ce rezultă din interacţiunile cu cristalul, această teorie nu poate explica fenomenul de refracţie în concordanţă cu rezultatele experimentale (mărimea vitezei luminii ar trebui să fie minimă în vid). De asemenea, nu poate explica satisfăcător fenomenele de interferenţă, difracţie şi polarizaţie. Important de relevat este faptul că cu această ocazie Newton a descoperit semnificaţia fizică a indicelui de refracţie $n = \frac{V_2}{V_1} > 1$.

Teoria ondulatorie (*elastică*) (Huygens, 1690) consideră propagarea luminii ca o vibraţie elastică a eterului, mediu lipsit de masă, care umple tot spaţiul.

Scanned with OKEN Scanner

Joung (1801) și Fresnel (1817), susținînd teoria elastică, admit însă că vibrațiile eterului se propagă transversal, adică perpendicular pe direcția de propagare.

Teoria ondulatorie a luminii poate să explice fenomenele de refracție, de difracție, de interferență și de birefringență. Pe baza acestor constatări s-a interpretat apoi corect, în concordanță cu experiența, că $n=\frac{V_1}{V_2}>1$, adică invers de cum interpretase Newton.

Această teorie nu explică însă unele fenomene descoperite la finele secolului trecut și începutul secolului nostru: efectul fotoelectric, legile radiației corpului negru ș.a.

Teoria electromagnetică (Faraday, 1846) a demonstrat că între fenomenele optice și cele electromagnetice există o strînsă legătură, punîndu-se în evidență faptul că variațiile cîmpului electric și magnetic nu pot fi localizate în spațiu și că radiațiile se propagă cu o viteză egală cu raportul care există între unitatea electromagnetică și cea electrostatică, adică tocmai cu viteza luminii.

După Maxwell este satisfăcută relația

$$\frac{c}{v}=\sqrt{\varepsilon\mu}$$

în care: c este viteza luminii în vid; v — viteza într-un mediu cu constanta dielectrică (permitivitatea) ε și permeabilitatea μ.

Deoarece raportul $\frac{c}{v}=n$ (indicele de refracție) urmează că $n=\sqrt{\varepsilon\mu}$. Această relație (valabilă pentru frecvențe nu prea înalte), stabilește o legătură între constantele optice, electrice și magnetice ale materiei (în cazul undelor luminoase sînt unele abateri de la relația de mai sus).

Hertz (1885) a arătat că oscilațiile electrice, ca și razele luminoase, pot fi reflectate, refractate, difractate, pot să interfereze, pot să fie polarizate etc.

În anul 1900, M. Planck, formulînd teoria cuantelor, pe baza ideii discontinuității tuturor proceselor, inclusiv cele de emisie a luminii, a pus problema interacțiunii între lumină și substanță într-un fel cu totul nou, care conduce la interpretarea efectelor optice ale cristalului.

Dezvoltarea din ultima vreme a concepțiilor asupra naturii luminii s-a împletit, din ce în ce mai strîns, cu teoria electronică și cu considerațiile moderne asupra structurii materiei, pe baza mecanicii cuantice.

În fenomenele care se petrec în cristale la trecerea luminii trebuie luate în considerare, prin urmare, forțele electromagnetice. Aceste forțe se produc datorită atomilor și moleculelor cristalului, prin nucleele lor, însă mai ales prin forțele electromagnetice ale electronilor. *Cristalul apare așadar ca un edificiu în care se dezvoltă cîmpuri electrice și magnetice în funcție de structura sa reticulară.* Lumina căzînd pe cristal, datorită undelor electromagnetice, suferă modificări în cîmpul său electromagnetic încît efectele optice care apar în cristale sînt acțiuni combinate ale forțelor electromagnetice.

Scanned with OKEN Scanner

Conform concepției actuale lumina are o dublă natură, corpusculară și ondulatorie în același timp. Pentru toate fenomenele privind optica cristalelor se poate considera lumina ca o mișcare ondulatorie, care transmite energie sub formă de unde electromagnetice.

3.9.1. *Propagarea luminii în medii izotrope și anizotrope*

Razele luminoase propagîndu-se într-un mediu omogen de jur împrejurul unui punct în direcțiile A, A', A'', A''' etc. (de exemplu în punctul O din fig. 87, *a*) ajung după un timp oarecare în anumite puncte (P, P', P'', P''' . . .) al căror loc geometric va constitui o suprafață, căreia în optică i se dă numele de *suprafață de undă* sau *front de undă*. Suprafața de undă este specifică pentru diferitele medii. Mediile din acest punct de vedere se pot împărți în: medii sau corpuri *izotrope* sau *monorefringente*, în care lumina se propagă cu o viteză independentă de direcție și medii sau corpuri *anizotrope* sau *birefringente*, în care viteza luminii depinde de direcția după care se propagă.

Le mediile izotrope (sau monorefringente) suprafața de undă este locul geometric definit prin unirea punctelor aflate la aceeași distanță de o sursă după aceeași unitate de timp (t) și reprezintă o sferă (v. fig. 87, *a*).

La mediile anizotrope (sau birefringente) razele luminoase se propagă cu viteze diferite în diversele direcții, astfel încît la sfîrșitul unui interval oarecare de timp t punctele atinse de o mișcare vibratorie (P_1, P_2, P_3) nu se vor găsi toate la aceeași distanță de sursa O (fig. 87, *b*).

Locul geometric definit prin unirea acestor puncte este suprafața de undă pentru mediile sau corpurile anizotrope și nu mai este o sferă, ci în general un „ovaloid“ (fig. 87, *b*).

Atît în cazul mediilor izotrope, cît și în cazul mediilor anizotrope, putem considera că fiecare punct al acestei prime suprafețe este o nouă sursă de lumină. Aceasta devine din nou centrul unei mișcări, analoage cu a primei surse O și într-un nou interval de timp ($t+\Delta t$) ea ajunge să formeze o nouă suprafață de undă, a cărei rază vectoare este în funcție de timpul considerat. Noua suprafață este tot o sferă pentru mediul izotrop (fig. 88, *a*) sau tot un ovaloid pentru un mediu anizotrop (fig. 88, *b*).

În general, cînd sursa luminoasă este situată undeva la infinit, razele luminoase sînt paralele. Raza de curbură a suprafeței de undă tinde și ea către infinit.

Pentru mediile izotrope, suprafața de undă va avea tendința să se confunde, undeva la infinit, cu un plan tangent la sferă. Frontul de undă în acest caz este planul tangent. Acesta constituie unda plană a mediului izotrop (fig. 89, *a*). Ea are următoarele caractere:

— este perpendiculară pe direcția de propagare a razei;
— se va propaga paralel cu ea însăși;
— se va propaga cu aceeași viteză ca și raza luminoasă.

Pentru mediile anizotrope, planele tangențiale P_1, P_2 ale suprafețelor de undă $S_{u1} = S_{u2}$ față de direcția de propagare a razelor pot fi: 1) în general oblice (fig. 89, *b* și *c*); 2) perpendiculare, în cazurile în care direcția de pro-

Scanned with OKEN Scanner

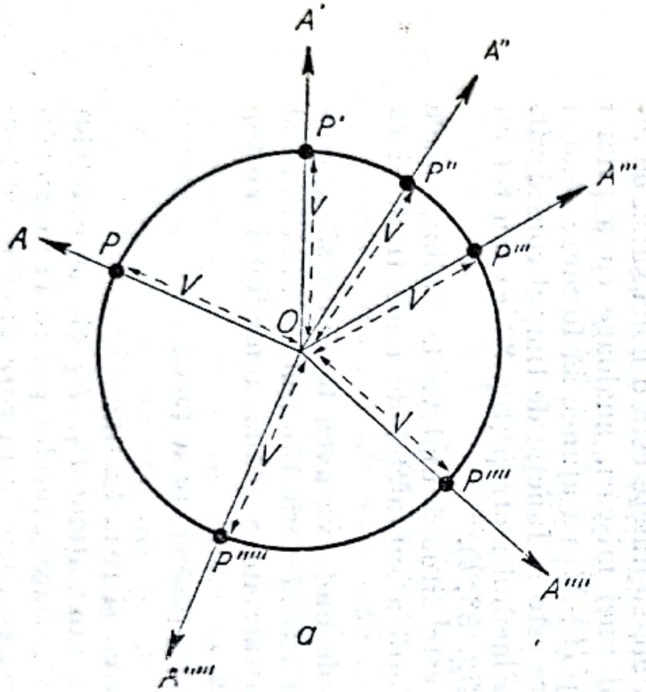
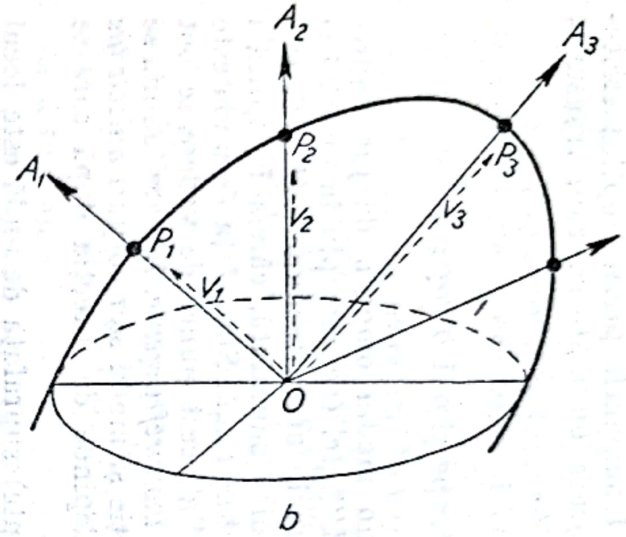


Fig. 87. Suprafața de undă la timpul t:
a — la medii izotrope;
b — la medii anizotrope.



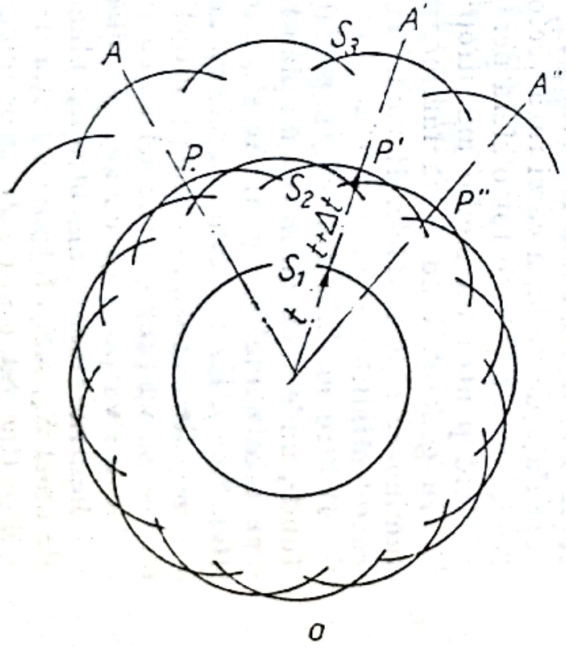
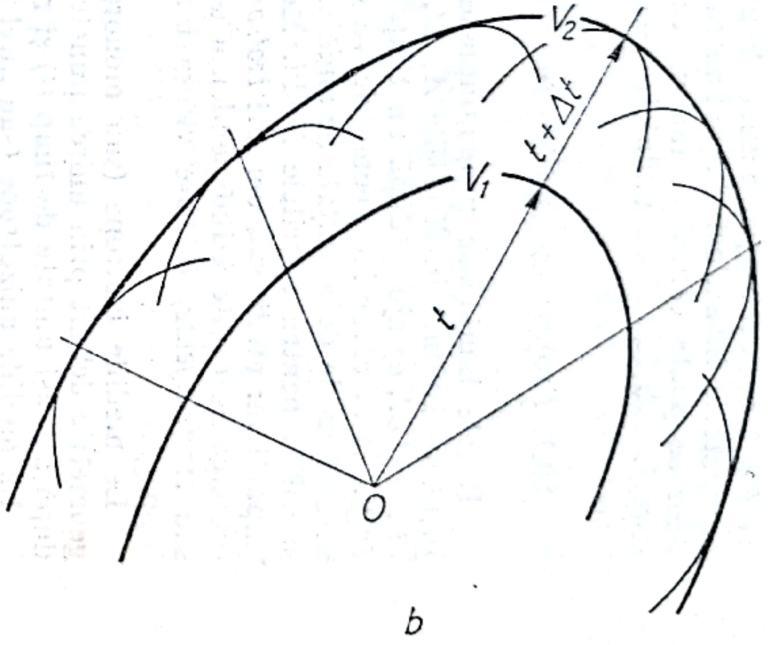


Fig. 88. Suprafața de undă la timpul $(t+\Delta t)$:
a — la medii izotrope (sferă); *b* — la medii anizotrope (ovaloid).

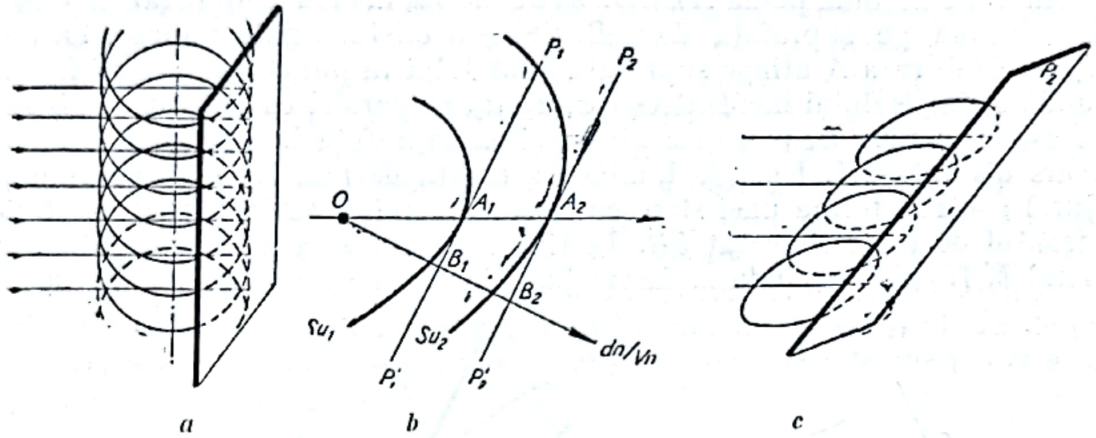


Scanned with OKEN Scanner

pagare a razei coincide cu o axă de simetrie a suprafeţei de undă. De aici se deduce că în cazul mediilor anizotrope se disting două direcţii de propagare, d_r — direcţia razei şi d_n — direcţia normalei, care au fiecare cîte o viteză corespunzătoare v_r şi v_n (fig. 89, *b*).

În cazul mediilor anizotrope viteza pe direcţia razei (v_r) este diferită de viteza corespunzătoare normalei (v_n).

De viteza pe direcţia normalei sau de viteza de undă ne servim pentru deducţiile teoretice în aproape toate cazurile care privesc mediile anizotrope.



a *b* *c*

Fig. 89. Unda plană la infinit:
a — la mediu izotrop; *b* şi *c* — la mediu anizotop.

De asemenea, sub incidenţa normală a undelor plane se privesc toate fenomenele de propagare a luminii, atît în medii izotrope cît şi în medii anizotrope.

1. Corpurile (mediile) izotrope, prezentînd aceleaşi proprietăţi în toate direcţiile, sînt de obicei substanţele amorfe (sticla) şi substanţele cristalizate în sistemul cubic.

2. Corpurile (mediile) anizotrope prezintă proprietăţi fizice care variază cu direcţia. Substanţele cristalizate care fac parte din această grupă se pot împărţi în două clase:

— Cristale uniaxe, acelea care au o axă sau, mai simplu, o direcţie privilegiată în cristal, în jurul căreia proprietăţile sînt repartizate în mod uniform. În această categorie intră cristalele singoniei medii, cu o singură axă de simetrie de ordin superior (A^3, A^4 sau A^6), care coincide cu direcţia unică în cristal.

— Cristalele biaxe, acelea care prezintă două direcţii privilegiate, în jurul cărora proprietăţile sînt uniform repartizate şi care nu corespund cu axele de simetrie ale cristalelor. Aceste cristale nu au axe de simetrie de ordin superior. Din această categorie fac parte cristalele care aparţin singoniei inferioare.

Există şi excepţii, cînd în anumite condiţii o substanţă izotropă poate să apară uniaxă sau chiar biaxă.

În orice caz mediile izotrope şi anizotrope prezintă după cum se vede o deosebire esenţială în ceea ce priveşte comportarea radiaţiei electromagnetice.

Scanned with OKEN Scanner

3.9.2. *Reflexia și refracția la cristale*

Reflexia. O rază de lumină (incidentă) care cade pe suprafața luciată a unui cristal suferă fenomenul de reflexie. S-a demonstrat încă de mult că raza incidentă, normala și raza reflectată se găsesc în același plan, numit *plan de incidență* și că unghiul de incidență este egal cu unghiul de reflexie.

Fenomenul de reflexie se poate înțelege ușor cu ajutorul construcției lui Huygens. Să considerăm, în fig. 90, suprafața luciată Q a unui cristal pe care cade un front de undă plană $ABCD$. Să admitem, în mod simplificat, că raza A ajunge prima pe suprafața de reflexie Q a cristalului în punctul de incidență a. Cînd raza A atinge suprafața cristalului în punctul a, atunci frontul de undă al fasciculului incident este a, a_1, a_2, a_3 paralel cu el însuși ($ABCD$). În acest timp raza B, pentru a atinge și ea suprafața luciată Q, mai are de parcurs distanța a_1b. Energia luminoasă creată de punctul a se răspîndește în jurul său sub forma unei sfere cu raza aR, creînd astfel suprafața sferică cu frontul de undă reflectat bR. În timp ce raza B atinge suprafața Q în punctul b, frontul de undă al fasciculului incident este b, b_1, b_2, iar raza C

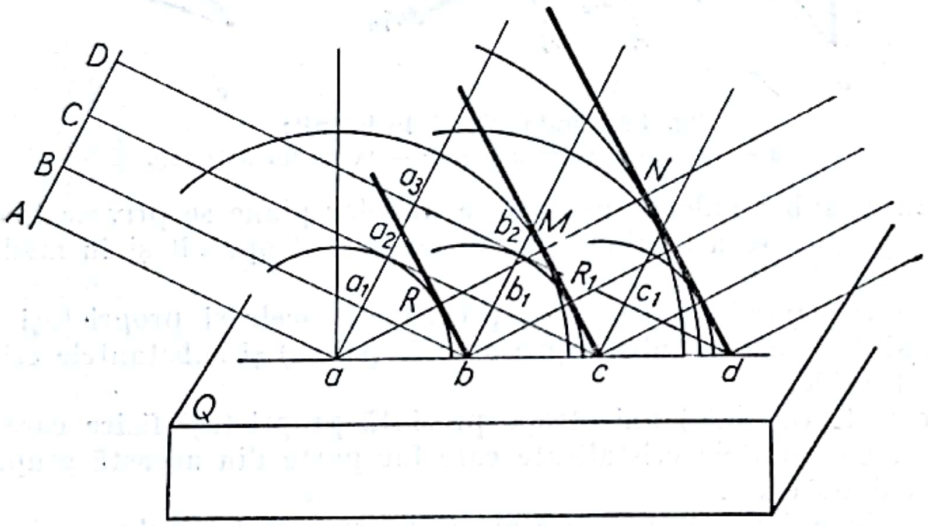


Fig. 90. Fenomenul de reflexie explicat cu ajutorul construcției lui Huyghens.

mai are de parcurs distanța b_1c pentru a atinge suprafața Q. Aceeași energie luminoasă creată de punctul b se răspîndește în jurul său sub forma unei sfere cu raza bR_1, dînd naștere astfel unei alte suprafețe sferice. În același timp energia luminoasă creată de punctul a ajunge în punctul M sub forma unei sfere cu raza aM. Frontul de undă reflectat este în acest moment unda plană cR_1M și este tangent la suprafața de undă sferică cu centrul în b și la suprafața de undă sferică cu centrul în a. Raza $aM = a_2c$ și raza $bR_1 = b_1c$.

Operația se repetă și pentru demonstrarea frontului de undă reflectat dN. În figură se vede că suprafețele sferice născute de punctele a, b, c au pînă la urmă același front de undă dN, care este în același timp planul tangent comun pentru sferele cu centrul în a, b și c. Acest plan reprezintă unda plană

Scanned with OKEN Scanner

reflectată, care se vede că se deplasează tot timpul paralelă cu ea însăşi şi perpendicular pe direcţia undelor reflectate. Dacă considerăm triunghiurile aa_2c şi cMa se poate vedea că $\sphericalangle aca_2 = caM$, ceea ce înseamnă că unghiul de incidenţă i este egal cu unghiul de reflexie i' pentru că unghiul $i = 90° - \sphericalangle aca_2$, iar $i' = 90° - \sphericalangle caM$.

Proprietatea ce o au suprafeţele luciate de cristal de a reflecta diferit energia luminoasă este foarte importantă pentru că de ea depind cîteva caracteristici distinctive ale cristalelor atît macro- cît şi microscopice, de exemplu luciul, culoarea mineralelor, culorile de irizaţie etc. Polarizarea luminii, adică selecţionarea undelor de lumină cu o anumită orientare a vectorului electric (şi magnetic), poate fi observată tot prin fenomenul de reflexie care are loc la suprafaţa de separare a doi dielectrici izotropi.

Refracţia. S-a constatat că o parte din lumină este lăsată să treacă prin cristal, unde suferă o schimbare în viteza cu care se propagă şi o schimbare a direcţiei de propagare. Acestui fenomen i s-a dat numele de *refracţie*.

— La substanţele izotrope (monorefringente) propagarea luminii se face independent de direcţie, urmînd legile elementare ale refracţiei. La ieşirea din mediul traversat se va obţine o singură rază refractată (monorefringenţă).

Raportul dintre viteza de propagare a luminii în vid (c) şi viteza de propagare (v) a luminii într-un corp se numeşte *indicele de refracţie* (n) al acelui corp:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon \mu}$$

în care c este viteza luminii în vid, iar v — viteza într-un mediu cu constanta dielectrică ε şi cu permeabilitatea μ.

Dacă raza incidentă cade pe o suprafaţă care separă două medii izotrope, atunci la trecerea în mediul al doilea ea suferă o variaţie a vitezei de propagare, căreia în general îi corespunde în acelaşi timp o schimbare a direcţiei razei.

Legile după care se conduc razele luminoase în cazul refracţiei sînt:

1. Raza incidentă, normala şi raza refractată se găsesc în acelaşi plan, care poartă numele de *plan de incidenţă*.

2. Apoi $\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{N}{n} = \frac{V_1}{V_2}$

în care: i este unghiul de incidenţă; r — unghiul de refracţie; v_1 — viteza de propagare a luminii în mediul cu indicele de refracţie mai mic (n); v_2 — viteza de propagare a luminii în mediul cu indicele de refracţie mai mare (N).

Cînd unghiul de incidenţă $i = 0$ (zero), adică în cazul incidenţei normale, raza luminoasă trece în mediul al doilea exact după aceeaşi direcţie.

Indicele de refracţie nu este acelaşi pentru toate lungimile de undă (λ) ale luminii. De aceea, este necesar ca pentru fiecare indice de refracţie să se arate întotdeauna şi lungimea de undă a radiaţiei luminoase. Un mediu cu indicele de refracţie mare se zice că este un mediu *refringent* sau *optic dens*.

Cînd o rază incidentă trece dintr-un mediu mai puţin dens (n) într-un mediu mai dens (N), raza refractată se apropie de normală, iar unghiul $r < i$. Cînd raza incidentă trece dintr-un mediu mai dens într-unul mai puţin dens, raza refractată se depărtează de normală, iar unghiul $r > i$.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă unghiul i atinge o anumită valoare, raza luminoasă nu mai trece în mediul al doilea. În acest caz se zice că avem de-a face cu un fenomen de *reflexie totală* (raza *3* din fig. 91).

Unghiul de incidenţă φ pentru care intervine reflexia totală se numeşte *unghiul limită* şi rezultă din relaţia:

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin \varphi} = \frac{N}{n} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Unghiul φ este cu atît mai mic cu cît este mai mare raportul dintre cei doi indici de refracţie.

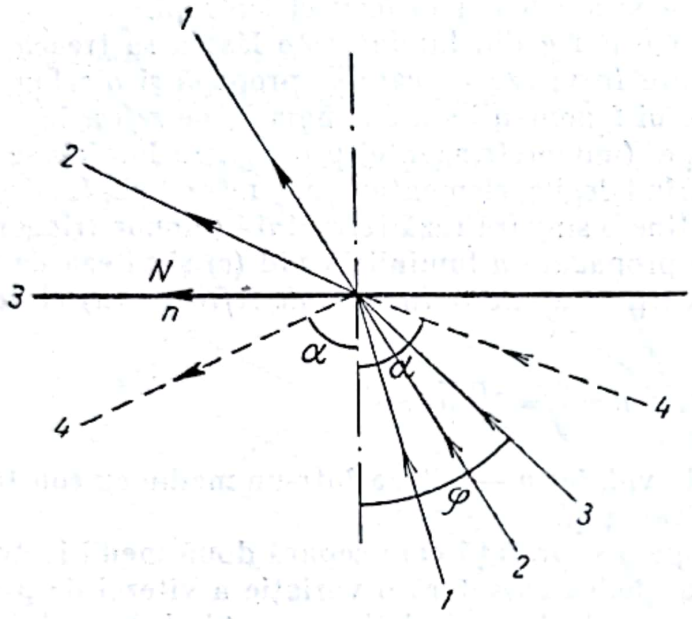


Fig. 91. Fenomenul de reflexie totală.

Practic, fenomenul de reflexie totală influenţează foarte mult luciul cristalelor şi agregatelor cristaline. Astfel, luciul sidefos şi mătăsos (satinat) se datoreşte în mare măsură acestui fenomen provocat de foiţele de mineral clivabil din interiorul cristalelor sau agregatelor de minerale fibroase.

Tot fenomenul de reflexie totală face ca un solid incolor scufundat într-un lichid incolor să devină vizibil. Prin reflexie totală, lumina reflectîndu-se în mediul cu indicele de refracţie mai mare contururile mineralului devin mai vizibile. Acest fenomen ajută la determinarea indicelui de refracţie al unui solid, prin imersiunea lui într-un lichid al cărui indice de refracţie îl putem varia în urma unui amestec cu alte lichide. În acest scop, se amestecă lichidul cu alte lichide pînă cînd conturul solidului nu mai poate fi văzut nici la microscop. În acest moment, indicele de refracţie al solidului este egal cu cel al lichidului. Cînd n al lichidului a ajuns egal cu n al solidului, este suficient să se cunoască indicele de refracţie al lichidului pentru concentraţia respectivă sau să se determine acesta cu ajutorul unui refractometru.

Fenomenul de refracţie cît şi mersul razelor în cristal este redat după construcţia lui Huygens în fig. 92.

Să considerăm o suprafaţă de cristal Q, pe care cade un front de undă $ABCD$. Dacă raza incidentă Aa ajungînd la suprafaţa de cristal trece cu

aceeaşi viteză în mediul *II* ca ar atinge sfera în punctul *A'*. În acest punct frontul de undă al razei *AaA'* ar atinge sfera şi ar fi reprezentat prin planul *A'D'*, paralel cu frontul de undă care a venit să lovească faţa de cristal. Acest plan taie suprafaţa de separare a celor două medii în punctul *b*. Raza trecînd însă în mediu *II* va căpăta o viteză diferită faţă de mediul *I*. Suprafaţa de undă creată de punctul *a* în acest mediu va fi o sferă cu raza *aR*. Frontul de

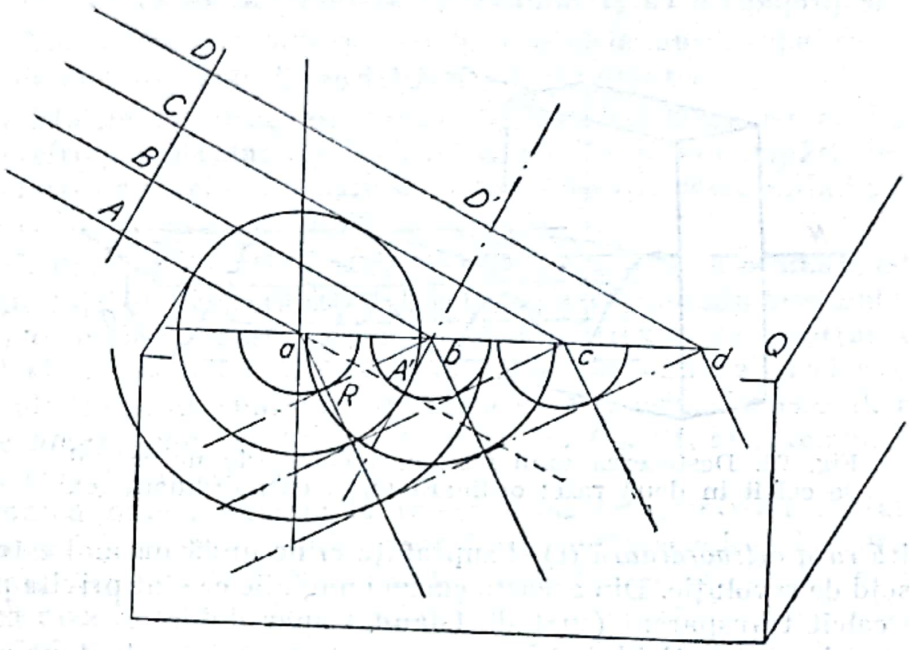


Fig. 92. Fenomenul de refracţie şi mersul razelor în cristal explicat cu ajutorul construcţiei lui Huyghens.

undă al razei refractate *Aa* va fi tangenta dusă din punctul *b* la sferă în punctul *R*, iar raza refractată va urma direcţia *aR*, apropiindu-se în acest caz de normală. Frontul de undă se vede şi aici că este perpendicular pe direcţia razei refractate.

Demonstraţia se poate continua astfel şi pentru celelalte raze ale fasciculului *AD*, obţinîndu-se în cele din urmă în mediul *II* un front de undă comun pentru toate suprafeţele sferice cu raze din ce în ce mai mici.

— La substanţele anizotrope fenomenul de refracţie se complică. Foarte adesea, unei raze incidente unice îi corespund două raze refractate. În adevăr, dacă o rază de lumină vine dintr-un mediu izotrop pe suprafaţa unui mediu anizotrop, aceasta pătrunzînd în mediul anizotrop se împarte în două raze refractate, iniţial de egală intensitate luminoasă, evident mai redusă decît a razei incidente şi cu direcţii de vibraţie şi de propagare diferite. Acest fenomen poartă denumirea de *dublă refracţie* sau *birefringenţă*, iar substanţa este numită *birefringentă*.

Dacă lăsăm o rază de lumină să ajungă la faţa unui cristal de calcit (fig 93), aceasta pătrunde în cristal şi se desface în două raze refractate cu următoarele caractere:

1. Planele lor de vibraţie sînt perpendiculare unul pe celălalt.
2. Razele trec prin cristal cu viteze diferite.

Scanned with OKEN Scanner

3. Avînd şi direcţii diferite, una din raze urmează legile refracţiei, adică se găseşte în planul de incidenţă şi satisface relaţia: $\frac{\sin i}{\sin r} = n$. Ea va trece prin cristalul anizotrop ca şi printr-un cristal izotrop. Această rază este numită *raza ordinară* (*o*) şi suprafaţa ei de undă este o sferă.

A doua rază nu se mai supune celor două legi ale refracţiei cunoscute. Viteza ei de propagare ca şi indicele de refracţie fiind funcţie de direcţie

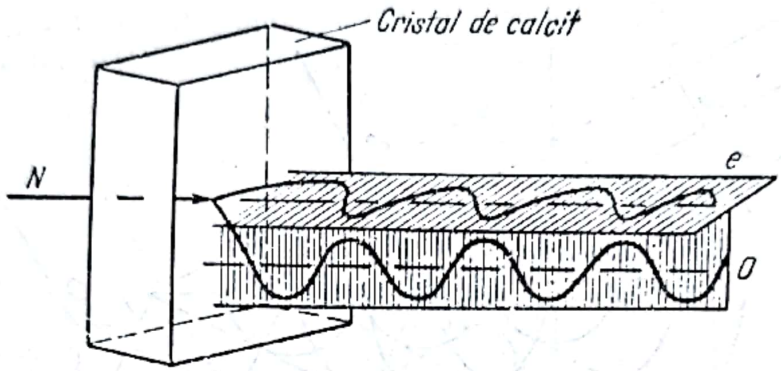


Fig. 93. Desfacerea unui fascicul incident de un cristal de calcit în două raze: ordinară (*o*) şi extraordinară (*e*).

este numită *raza extraordinară* (*e*) şi suprafaţa ei de undă nu mai este o sferă, ci un elipsoid de revoluţie. Din această cauză imaginile ce sînt privite printr-un cristal de calcit transparent (spat de Islanda) apar dublate.

Cu ajutorul construcţiei lui Huygens se poate arăta că cele două suprafeţe de undă determinate de raza ordinară şi raza extraordinară, adică sfera şi elipsoidul, au două puncte comune (fig. 94). Aceste puncte corespund

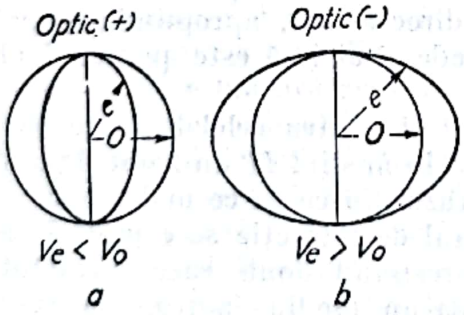


Fig. 94. Suprafeţele de undă a razelor ordinară *o* şi extraordinară *e*, precum şi punctele lor de tangenţă unite prin direcţia de monorefringenţă:
a — cristal uniax optic pozitiv (+);
b — cristal uniax optic negativ (−).

în acelaşi timp unor viteze egale, a razei ordinare şi a razei extraordinare. O rază de lumină care atinge cristalul după această direcţie nu se va mai descompune în cele două raze, ordinară şi extraordinară, ci ele se vor confunda, în una singură.

Într-un cristal anizotrop această direcţie este o direcţie de monorefringenţă, numită şi *axa optică* a cristalului. În direcţia axei optice vitezele celor două raze vor fi egale şi nu va exista la ieşirea din cristal decît o singură rază (sau o singură imagine). În toate celalalte direcţii, vitezele de propagare sînt diferite pentru razele ordinară şi extraordinară.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru raza ordinară viteza este constantă, oricare ar fi direcţia, în timp ce pentru raza extraordinară viteza variază (v. fig. 94, *a*, *b*).

De asemenea, indicele de refracţie este constant pentru raza ordinară; el se notează cu n_0 sau cu ω şi se numeşte *indice ordinar.*

Indicele de refracţie al razei extraordinare este variabil cu direcţia. Acest indice ia pentru o oarecare direcţie o valoare extremă, maximă sau minimă, care se notează cu n_e sau cu ε şi care se numeşte *indice extraordinar.*

Cristalele anizotrope uniaxe. Toate cristalele anizotrope care posedă o direcţie de monorefringenţă se numesc *cristale uniaxe.*

La cristalele birefringente uniaxe aparţinînd singoniei medii, direcţiile de monorefringenţă coincid cu A^3, A^4 şi A^6. Ele se pot împărţi în funcţie de viteza relativă a razelor ordinare sau extraordinare, determinînd astfel semnul optic pozitiv sau negativ al cristalelor.

Astfel, dacă la un cristal suprafaţa de undă a razei ordinare (sfera) înveleşte suprafaţa de undă a razei extraordinare (elipsoidul), cristalul se numeşte *uniax optic pozitiv*, notat cu $\oplus$ (v. fig. 94,*a*) (exemple: cuarţul, casiteritul, zirconul etc.). Dacă la un cristal suprafaţa de undă a razei extraordinare (elipsoidul) înveleşte suprafaţa de undă a razei ordinare (sfera), cristalul se numeşte *uniax optic negativ* notat cu $\ominus$ (v. fig. 94, *b*) (exemple: spatul de Islanda, corindonul, turmalina).

Formarea dublei imagini la trecerea razelor printr-un cristal de calcit, (optic negativ) se poate explica uşor după construcţia lui Huygens. Considerînd în fig. 95, *a* că faţa de cristal *C* este tăiată perpendicular pe axa optică *OR* şi că raza incidentă *IO* cade pe direcţia axei, atunci $v_0 = v_e$. Rezultă deci o singură direcţie de monorefringenţă şi prin urmare un singur punct luminos.

În cazul cînd axa optică AA_1 se află în planul feţei de cristal *C* şi raza incidentă *IO* cade perpenticular pe faţă şi deci perpendicular pe axa optică, atunci cele două raze, ordinară şi extraordinară, se confundă (fig. 95, *b*) însă $v_0 < v_e$. Din cristal va ieşi o singură rază, deci se va obţine tot un punct luminos. În cazul cînd faţa prin care iese raza este înclinată în raport cu faţa de intrare, atunci vor ieşi două raze şi prin urmare vor fi observate două puncte luminoase.

Acestea sînt de altfel şi cazurile în care poziţia suprafeţei de undă a razei extraordinare se găseşte într-o situaţie de simetrie faţă de direcţia de incidenţă (v. pag. 121).

Dacă raza incidentă *IO* cade normal la faţa de cristal *C* însă oblic pe axa optică AA_1 (fig, 95, *c*), atunci conform construcţiei lui Huygens se vede că raza extraordinară se găseşte deplasată de un unghi oarecare faţă de raza ordinară ($v_e > v_0$).

La ieşirea din cristal se vor găsi două raze şi prin urmare se vor observa două puncte luminoase. La rotirea cristalului raza incidentă rămîne tot timpul normală pe faţa cristalului, iar raza extraordinară se va deplasa în jurul razei ordinare.

În sfîrşit, dacă raza incidentă *IO* vine sub un unghi oarecare la faţa de cristal şi oblic pe axa optică AA_1 (fig. 95, *d*) atunci ea se va desface în cele două raze refractate, ordinară şi extraordinară, care la ieşirea din cristal vor suferi o nouă refracţie (la trecerea din nou în primul mediu), urmînd două

Scanned with OKEN Scanner

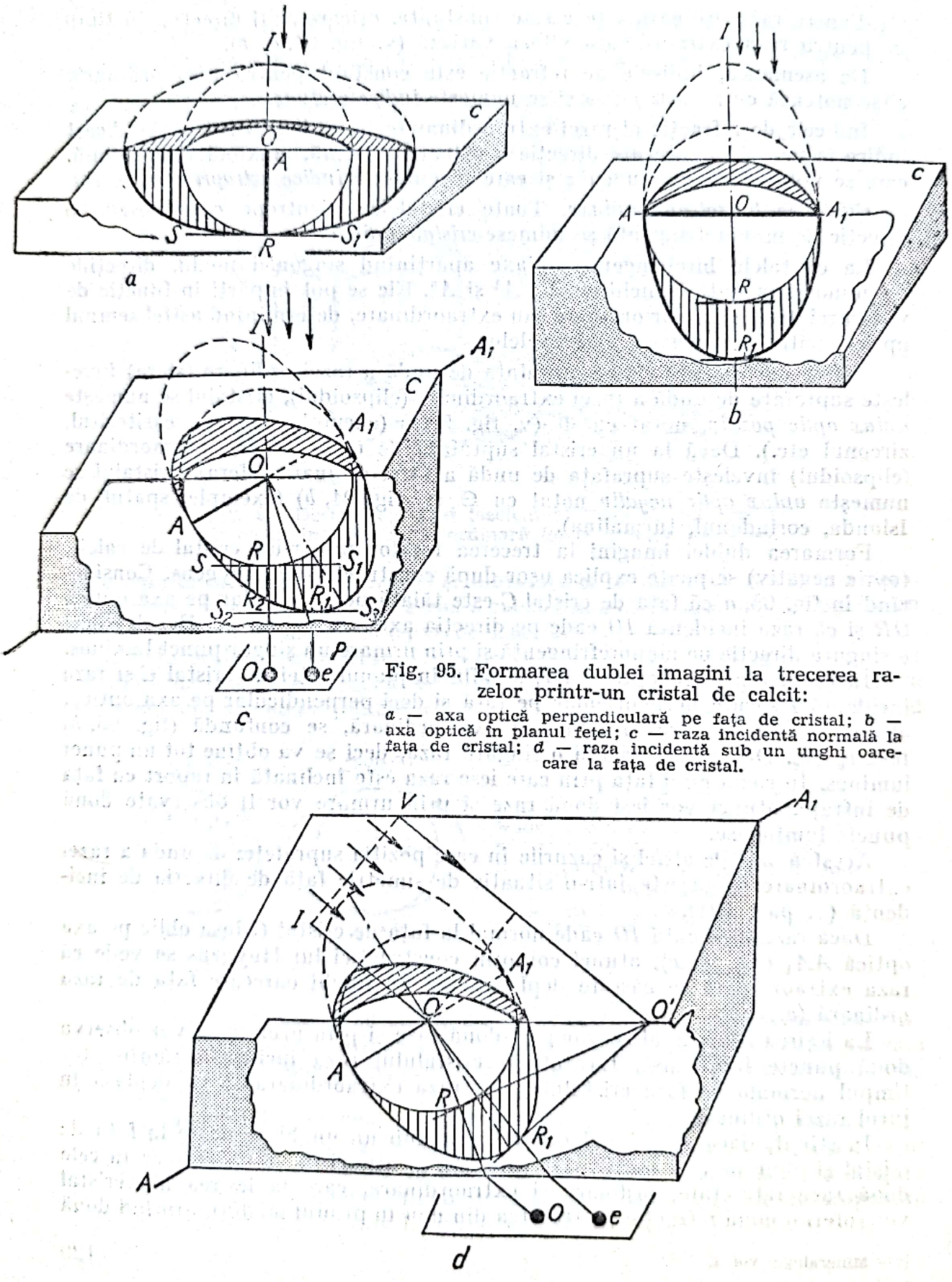


Fig. 95. Formarea dublei imagini la trecerea razelor printr-un cristal de calcit:

a — axa optică perpendiculară pe fața de cristal; *b* — axa optică în planul feței; *c* — raza incidentă normală la fața de cristal; *d* — raza incidentă sub un unghi oarecare la fața de cristal.

Scanned with OKEN Scanner

direcţii paralele între ele şi paralele cu raza incidentă. Vor apărea prin urmare două puncte luminoase.

Cristalele anizotrope biaxe. Se cunosc cristale care au două direcţii de monorefringenţă şi care se numesc *cristale biaxe.* Ele aparţin singoniei inferioare (sistemele triclinic, monoclinic şi ortorombic). La aceste cristale nici una din razele refractate nu se mai supune legii refracţiei şi în general ele părăsesc chiar planul de incidenţă. Suprafaţa de undă este mai complicată, fiind dată de ecuaţia

$$\frac{x^2}{x^2+y^2+z^2-a^2}+\frac{y^2}{x^2+y^2+z^2-b^2}+\frac{z^2}{x^2+y^2+z^2-c^2}=1$$

iar forma ei se vede în fig. 96.

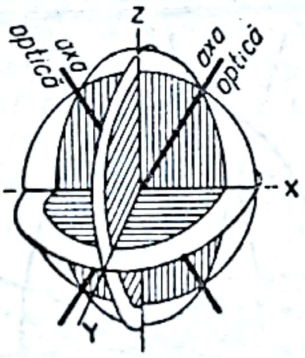


Fig. 96. Dubla suprafaţă de undă la cristalele biaxe.

Pentru cristalele care aparţin singoniei inferioare, elipsoidul optic reprezentînd suprafaţa de undă are trei axe neegale. Vitezele de propagare a luminii şi indicii de refracţie vor diferi deci şi ei în toate direcţiile.

Să considerăm elipsoidul din fig. 97 ale cărei axe sînt OA, OB şi OC, cu axa cea mai mare OA şi cea mai mică OB. Axa OC fiind axa mijlocie va fi deci cuprinsă între OA şi OB.

În planul elipsei $ABA'B'$ se poate în acest caz duce o rază OV situată între OB şi OA şi pe care să o luăm ca valoare egală cu OC. Simetric faţă de OA, raza OV va da o altă rază OV' egală şi ea prin urmare cu OC.

Dacă considerăm acum planul care trece prin VOC, constatăm că el taie elipsoidul după un cerc, fiindcă toate razele care pleacă din O în acest plan sînt egale.

Dacă o rază de lumină traversează cristalul după direcţia OM, perpendiculară pe planul circular VOC, vitezele de propagare a luminii fiind identice în toate direcţiile împrejurul lui OM vom avea de-a face cu o direcţie de monorefringenţă a luminii după această direcţie. Această perpendiculară la planul VOC după care se observă fenomenul de monorefringenţă în cristal este una din axele optice ale cristalului şi nu corespunde cu nici una din axele de simetrie ale cristalelor din singonia inferioară.

Axele de simetrie ale cristalelor, cînd există, coincid cu axele elipsoidului optic considerat ($OA=n_g$, $OB=n_p$, $OC=n_m$) (v. fig. 97).

În acest elipsoid, se mai întîlneşte încă un plan, $V'OC$, simetric cu planul VOC faţă de planul închis de elipsa ACA' şi perpendicular pe o altă direcţie

M', care nu este paralelă cu prima direcţie şi care corespunde celei de-a doua direcţii de monorefringenţă din cristal, adică celei de-a doua axe optice. Poziţia celor două axe optice într-un cristal variază cu radiaţiile luminoase întrebuinţate, fiindcă viteza de propagare şi refracţie depind de lungimea de undă λ. De aici rezultă că vom avea pentru fiecare λ un nou elipsoid ca suprafaţă de undă.

Axele optice ale cristalului sînt conţinute în planul axelor OA şi OB ale elipsoidului. În afară de aceasta, axele OA şi OB sînt fiecare bisectoarele

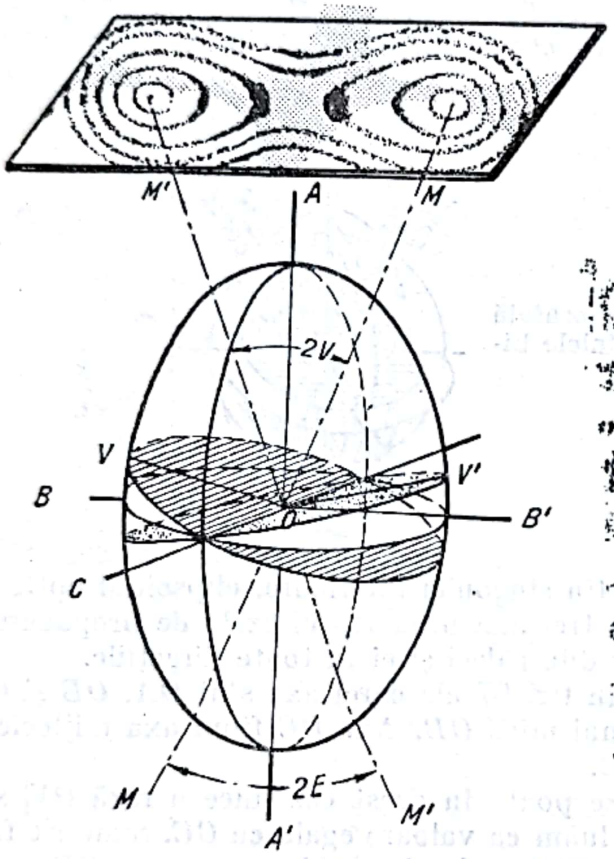


Fig. 97. Elipsoidul cu trei axe neegale cu elementele indicatricei biaxe.

unghiurilor formate de cele două axe optice. Se notează cu $2V$ unghiul făcut de cele două axe optice în cristal. Acest unghi, care se poate măsura[1], este o constantă caracteristică şi serveşte la identificarea mineralelor. Unghiul corespunzător în aer se notează cu $2E$.

Cristalele biaxe pot fi *biaxe pozitive* şi *biaxe negative*.

Un cristal biax este *pozitiv* atunci cînd axa OB (n_p) este bisectoarea unghiului ascuţit format din cele două axe optice MOM'. Un cristal biax este *negativ* cînd aceeaşi axă OB este bisectoarea unghiului obtuz al axelor optice.

În orice altă direcţie în cristal, în afară deci de direcţiile axelor optice, se va observa fenomenul de birefringenţă. Cele două raze refractate nu mai

[1] Dacă cele două secţiuni circulare ale elipsoidului coincid, atunci ambele direcţii de monorefringenţă se contopesc şi cristalul devine uniax, iar elipsoidul constantelor dielectrice devine elipsoid de rotaţie, în general cu $OZ = A^3$, A^4 sau A^6. De aici elipsoidul constantelor dielectrice se poate uşor transforma apoi într-o sferă (izotrop).

urmează legile refracţiei şi, după cum s-a mai arătat, nu rămîn în general în planul de incidenţă. Indicii lor de refracţie variază odată cu direcţia razei incidente. Avem deci de-a face cu două raze extraordinare pentru care se va putea determina indicele de refracţie maxim pe care îl notăm cu n_g $(=n_z)=\gamma$, indicele mediu notat cu n_m $(=n_y=\beta)$ şi indicele cel mai mic notat cu n_p $(=n_x=\gamma)$. Aceste valori se numesc indicii principali ai cristalului. Diferenţa n_g-n_p serveşte la măsurarea birefringenţei cristalului.

De precizat că birefringenţa este complet independentă de refringenţă. Diamantul este foarte refringent însă birefringenţa sa este egală cu zero pentru că el cristalizează în sistemul cubic, fiind deci izotrop.

Planul format de raza incidentă şi axa optică a unui cristal uniax se numeşte *secţiune principală*. O secţiune principală conţine deci întotdeauna axa optică. La cristalele biaxe secţiunile principale sînt: n_g-n_p, n_g-n_m şi n_m-n_p care sînt şi singurele plane de simetrie ale indicatricei biaxe.

Indicatricea la cristalele uniaxe se obţine măsurînd din centru în toate direcţiile elipsoidului de revoluţie vectori corespunzînd valorile indicilor de refracţie, deci nu ale vitezelor de propagare ca la suprafeţele de rază şi de undă. Înfăşurata corespunde unui elipsoid cu axa de rotire c. Axa va ocupa o poziţie verticală şi pe ea se va reprezenta valoarea $\varepsilon=\frac{1}{V_e}$ iar perpendicular la axă valoarea $\omega=\frac{1}{V_o}$.

La cristalele biaxe axele indicatricei corespund cu direcţiile de vibraţie a trei raze refractate echivalente cu indicii de refracţie principali n_g, n_p, n_m; de aceea secţiunile principale ale indicatricei vor fi numai cele trei de mai sus, elipsoidale şi perpendiculare între ele.

3.9.3. *Polarizarea luminii. Aparate de polarizare*

În mod obişnuit, lumina se numeşte *naturală* atunci cînd vibraţiile sale se fac egal în toate direcţiile conţinute într-un plan perpendicular pe direcţia de propagare. Deoarece toate razele de lumină vibrează* perpendicular pe direcţia de propagare şi sînt echivalente, se înţelege că astfel de mişcări ondulatorii vor putea avea loc, în general, în medii izotrope.

În mediile anizotrope direcţiile nefiind toate echivalente se observă mişcări ondulatorii care corespund vibraţiilor într-o singură direcţie. Planul care trece prin direcţia de propagare şi direcţia de vibraţie (planul componentei electrice a undei electromagnetice) este planul de vibraţie. Lumina se numeşte, în cazul acesta, *polarizată* rectiliniu sau total polarizată. Planul care cuprinde direcţia de propagare şi este perpendicular pe direcţia de vibraţie se numeşte *plan de polarizaţie*.

În cazul reflexiei, planul de polarizaţie coincide cu planul de incidenţă. Acest plan poate reflecta lumina de multe ori, fără slăbirea intensităţii.

* Prin vibraţie luminoasă se înţelege componenta electrică a undei electromagnetice, fiindcă aceasta este cea care impresionează ochiul, producînd senzaţii vizuale.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă reflexiile repetate au loc pe alte plane, atunci lumina reflectată este mult mai slabă decît cea incidentă, iar în anumite cazuri se stinge total.

Trecerea luminii printr-un cristal dă naştere, adesea, la acest fenomen care este polarizaţia şi care are ca efect modificarea simetriei razei luminoase. Această transformare acţionează, după cum s-a văzut, asupra direcţiei vibraţiilor şi, de asemenea, asupra intensităţii luminii.

Lumina poate fi polarizată prin reflexie, prin refracţie şi prin dublă refracţie.

Polarizarea prin reflexie. Orice fenomen de reflexie sub incidenţă diferită de cea normală pe o suprafaţă cu luciu nemetalic dă naştere unui fenomen de polarizaţie a razelor reflectate. Polarizaţia nu este totală decît pentru o incidenţă corespunzătoare unghiului i, incidenţă dată de relaţia $\operatorname{tg} i = n$, numită şi *incidenţă brewsteriană*. Pentru a avea această relaţie este necesar ca raza reflectată să fie perpendiculară pe raza refractată (fig. 98). În acest caz, $i + r = 90°$ de unde $r = 90° - i$, iar relaţia $\frac{\sin i}{\sin r}$ devine:

$$\frac{\sin i}{\sin (90° - i)} = n = \frac{\sin i}{\cos i} = \operatorname{tg} i.$$

Raza refractată este parţial polarizată.

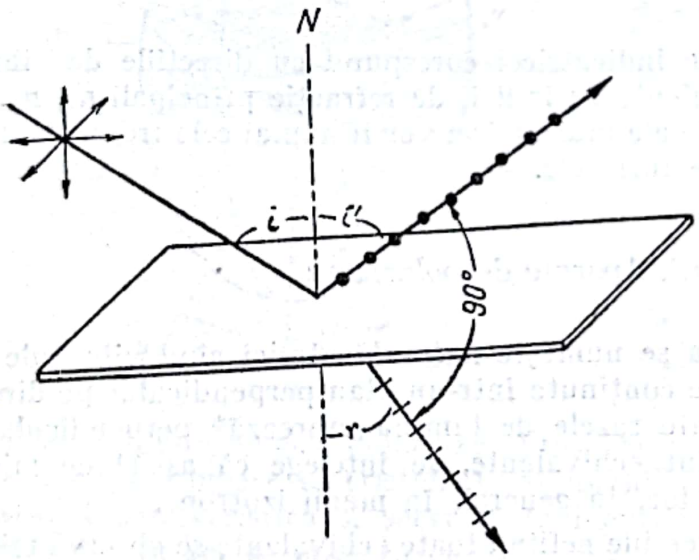


Fig. 98. Raza reflectată perpendiculară la raza refractată.

În general, pentru a se obţine lumină puternic polarizată prin reflexie se întrebuinţează o serie de lame de sticlă suprapuse. Practic, din cauza imperfecţiunii suprafeţei luciate, raza reflectată nu este niciodată total polarizată.

Polarizarea prin refracţie. Fenomenul se poate realiza dacă se lasă un fascicul incident să treacă printr-un pachet de lame de sticlă sub incidenţă brewsteriană. Dacă se utilizează un număr mare de lame, lumina rezultată este practic total polarizată dar mult slăbită.

Polarizarea prin dublă refracţie. Prin acest fenomen se poate obţine lumină total polarizată. Astfel, dacă luăm un cristal de spat de Islanda şi facem

Scanned with OKEN Scanner

să treacă prin el o rază de lumină în planul secţiunii principale (v. fig. 93), se constată la ieşirea din cristal că se produc cele două raze refractate: ordinara *o* şi extraordinara *e*, ambele polarizate. Aceste raze au fiecare o intensitate egală cu 1/2 din intensitatea razei incidente şi vibrează în cîte un singur plan, perpendicular unul pe celălalt. Dacă facem ca una din aceste raze, de exemplu cea extraordinară, să cadă la ieşirea din primul cristal pe un al doilea spat de Islanda, în aceleaşi condiţii, se constată că se produc din nou două raze: una ordinară e_o şi alta extraordinară e_e. Cînd secţiunile principale ale celor doi cristali de spat sînt paralele, raza extraordinară e_e are o intensitate maximă, în timp ce raza ordinară e_o lipseşte (fig. 99). Cînd secţiunile principale ale celor două cristale sînt perpendiculare, fenomenul se petrece invers.

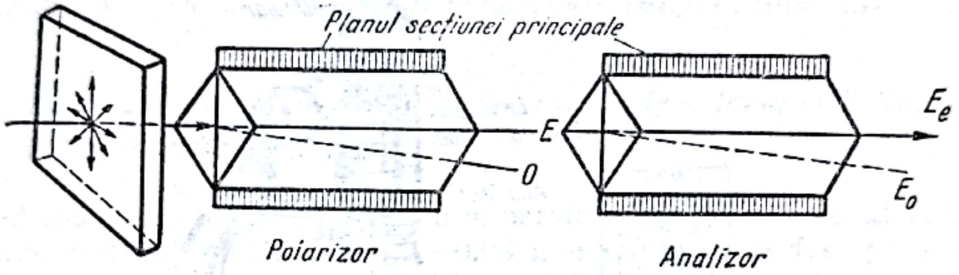


Fig. 99. Producerea razelor e_o şi e_e.

Primul cristal de spat prin care trec cele două raze se numeşte *polarizor*, iar cel de al doilea *analizor*. Fenomenul se poate pune mai uşor în evidenţă folosind cristale care poartă denumirea de *nicoli* sau *prismele lui Nicol*, după numele fizicianului care i-a confecţionat. Nicol a tăiat cristalul de spat în aşa fel încît acesta permite, după lipirea într-un mod special cu balsam de Canada a celor două bucăţi, să se elimine prin reflexie totală raza refractată ordinară, care în cazul de faţă este cea mai deviată.

Un cristal de calcit (fig. 100, *a*), a cărui secţiune principală sau plan de simetrie este $ABA'B'$ se taie după un plan $ACA'C'$. Unghiul BAA' trebuie să fie mai mare decît 80°. După aceea se lipesc cele două părţi din nou cu balsam de Canada (fig. 100, *b*), al cărui indice de refracţie (1,549) este cuprins între n_e=1,482 şi n_0=1,650 ai spatului.

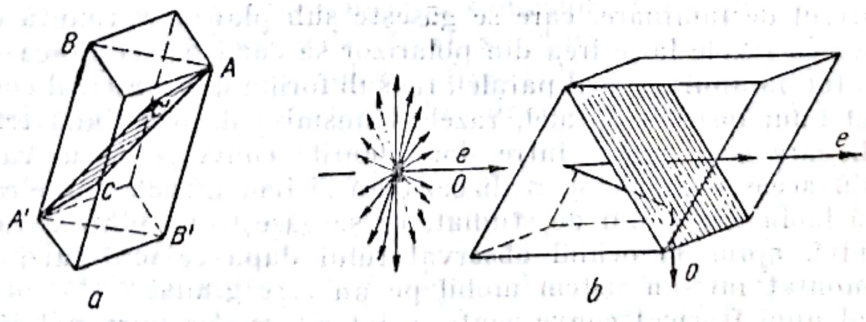


Fig. 100. Nicolul:
a — tăierea spatului *b* — reflectarea razei ordinare de către stratul de balsam de Canada.

Raza ordinară, total reflectată de stratul subțire de balsam de Canada, este absorbită de peretele interior negru al unei monturi metalice în care se introduce prisma de spat (nicolul) astfel confecționată. În felul acesta, raza extraordinară complet polarizată trece prin cristal și stratul de balsam, servind la cercetarea fenomenelor prezentate de cristalele ce urmează să fie studiate în lumina polarizată.

Aparate de polarizare. Aparatele de polarizare utilizate în mineralogie sînt: microscopul polarizant, cîteodată pensa cu turmalină, polaroizii și foarte rar polarimetrul.

Microscopul polarizant (fig. 101) este un aparat construit după același principiu ca și microscopul obișnuit, cu deosebirea că i se adaugă un polari-

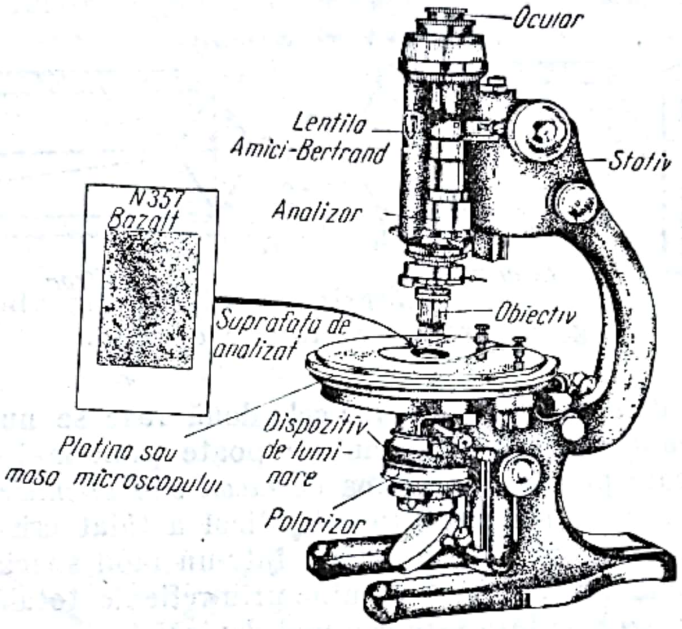


Fig. 101. Microscopul polarizant cu o secțiune mult mărită.

zor și un analizor pe traiectul razelor luminoase. Polarizorul se adaugă dedesubtul mesei microscopului, iar analizorul se intercalează în tubul microscopului, între obiectiv și ocular (fig. 101). Masa sau platina microscopului pe care se așază secțiunea de studiat este turnantă.

Dispozitivul de luminare, care se găsește sub platina turnantă a microscopului, face ca razele la ieșirea din polarizor să cadă pe secțiunea microscopică fie sub forma unui fascicul paralel, fie sub forma unui fascicul convergent.

În cazul unui fascicul paralel, razele transmise de o oglindă traversează polarizorul, care este așezat între două lentile convergente al căror focar coincide. Cu această ocazie se realizează un sistem afocal. Toate razele care traversează lama cristalului de studiat, ce se găsește pe platina turnantă a microscopului, ajung la ochiul observatorului după ce mai întîi trec prin analizor, montat într-un sistem mobil pe un cerc gradat.

În cazul unui fascicul convergent, se introduce deasupra polarizorului o lentilă convergentă care face ca lumina să se concentreze puternic pe placa cristalină de studiat. Razele luminoase se concentrează astfel pe lama crista-

Scanned with OKEN Scanner

lină, prin care trec mai departe în obiectiv. Obiectivul, în acest caz, trebuie să aibă o distanță focală mică, pentru a se realiza o deschidere mare, astfel ca cea mai mare parte a fasciculului să fie transmisă către sistemul ocular, după ce trece mai întîi prin analizor.

Un reticul, situat în ocular, permite apoi să se cunoască direcțiile secțiunilor principale ale nicolilor. Aceste direcții trebuie să fie cunoscute în scopul determinărilor constantelor optice ale mineralelor.

Polaroizii. Deoarece cristalele de spat de Islanda sînt scumpe și mai greu de procurat, s-a căutat să se alcătuiască plăci de dimensiuni mai mari, din substanță polarizantă (polaroizi) care se folosesc în locul nicolilor. Dintre substanțele polarizante, cele mai potrivite s-au dovedit a fi cristalele mici de herapatit (periodosulfat de chinină). Acestea, impregnate într-un strat subțire de substanță plastică, au proprietăți polarizante chiar în filme foarte subțiri.

3.9.4. *Fenomene optice prezentate la microscop de o lamă cristalină cu fețe paralele*

În vederea studierii la microscop a mineralelor și rocilor, se confecționează din acestea secțiuni subțiri de 0,02—0,03 mm cu fețele perfect paralele. La această grosime, mai toate mineralele apar transparente. Secțiunea astfel confecționată se fixează cu balsam de Canada între două plăci de sticlă, din care una mai mică și foarte subțire. Secțiunea subțire astfel confecționată (fig. 101) se așază pe platina turnantă a microscopului polarizant în calea fasciculului emis de sistemul polarizor-analizor.

Studiul în secțiuni poate fi efectuat în lumină paralelă (cu un nicol sau cu doi nicoli) și în lumină convergentă.

3.9.4.1. Comportarea lamei în lumină paralelă

În lumina paralelă pot fi efectuate observații cu un singur nicol — polarizorul (studiul secțiunii cu un singur nicol se numește impropriu și studiul cristalelor în lumina naturală), sau cu ambii nicoli, încrucișați. În ultimul caz secțiunea prezintă un aspect cu totul diferit de cel observat în lumina naturală.

În lumina paralelă cu un singur nicol (polarizorul) se pot observa (cu o luminozitate ceva mai scăzută decît cu un microscop nepolarizant) mineralele transparente și netransparente, incolore sau colorate, conturul mineralelor, absența sau prezența urmelor de clivaj, spărtura mineralelor, existența incluziunilor etc. În afară de aceste observații simple, se mai pot face și altele, ceva mai complicate, cum ar fi refringența mineralelor și variația culorii la cristalele anizotrope (pleocroismul).

În ceea ce privește refringența mineralelor în secțiuni subțiri, se poate spune că evidențierea conturului unui mineral depinde de valorea absolută a indicelui său de refracție. Ea este bine pusă în evidență datorită fenomenului de reflexie totală care se produce de jur împrejurul limitei lui de separare față de alte minerale sau față de balsamul de Canada și se manifestă prin apariția unei franje luminoase, numită *franja lui Becke*. Prin ridicarea sau coborîrea tubului microscopului franja se deplasează spre un mineral sau

Scanned with OKEN Scanner

spre celălalt (respectiv spre balsamul de Canada) în funcţie de indicele de refracţie. Metoda este comparativă, deoarece se presupune cunoscut indicele de refracţie al unui mineral, sau al balsamului de Canada.

Pleocroismul. Foarte multe minerale, la o grosime de 0,02—0,03 mm sînt practic incolore. Unele, examinate la microscop în lumină naturală, se comportă în mod diferit faţă de direcţia de vibraţie cunoscută a polarizorului. Astfel, în timp ce pentru unele minerale intensitatea şi natura coloraţiei rămîn constante la o rotire completă a platinii microscopului, pentru altele, din contră, intensitatea şi chiar coloraţia variază simţitor. Proprietatea aceasta a mineralelor de a-şi schimba culoarea la rotirea platinii microscopului se numeşte *pleocroism* şi se datoreşte faptului că la cristalele în cauză absorbţia de lumină variază, atît cantitativ cît şi calitativ, cu direcţia. Ea nu se poate recunoaşte la cristalele izotrope. La cele anizotrope uniaxe absorbţia fasciculului ordinar este aceeaşi în toate direcţiile, iar culoarea observată în secţiunea perpendiculară pe axa optică, numită şi culoarea de bază, este invariabilă. Absorbţia fasciculului extraordinar variază cu direcţia. Fenomenul se observă în secţiunile paralele cu axa optică, cînd apar culori diferite după n_g şi n_p (dicroism), ca de exemplu la turmalină sau la beril. La cristalele biaxe absorbţia este diferită după direcţiile n_g, n_m, n_p şi se observă culori distincte după aceste direcţii (tricroism), ca la hornblendă ş.a.

În lumină paralelă cu doi nicoli (încrucişaţi) se pot determina şi alte constante optice ale cristalelor, precum şi maclele. Lumina incidentă este polarizată de primul nicol şi cade apoi pe al doilea nicol (analizorul). Dacă direcţiile de vibraţie ale luminii în cei doi nicoli sînt paralele, lumina venită din primul nicol trece complet şi prin al doilea. Dacă direcţiile de vibraţie sînt oblice, lumina care vine din polarizor este descompusă de analizor în două componente: una care vibrează paralel cu analizorul şi trece mai departe, şi alta care vibrează perpendicular pe direcţia de vibraţie a analizorului şi este oprită. Lumina trece deci prin analizor cu intensitate redusă. Dacă nicolii sînt încrucişaţi, nici o componentă nu mai poate trece prin analizor, lumina care vine din polarizor fiind complet oprită de analizor (extincţie).

La studiile care se efectuează cu nicoli încrucişaţi, este necesar ca direcţiile de vibraţie a luminii în nicoli să fie perfect perpendiculare una pe cealaltă. Aceste direcţii sînt marcate de două fire reticulare, vizibile în ocularul microscopului. Dacă nicolii rămîn în această poziţie şi între ei intercalăm o lamă de cristal izotropă, atunci cîmpul microscopului se întunecă, deoarece lumina ieşită din polarizor traversează cristalul fără a fi descompusă. În această situaţie ea este complet oprită de nicolul analizor. Dacă intercalăm însă o lamă anizotropă, de cristal între nicoli şi o rotim, observăm o alternare de lumină şi întuneric, care se petrece de patru ori într-o rotaţie completă (de 360°) a secţiunii. Acest fenomen se numeşte *polarizare cromatică*, iar culorile lamei de cristal se numesc *culori de interferenţă*. Explicaţia constă în faptul că direcţiile de vibraţie după care lumina traversează secţiunea cristalină coincid de patru ori cu direcţiile de vibraţie în nicoli. Lumina în aceste poziţii nu mai trece în nicolul analizor şi deci cîmpul microscopului rămîne întunecat. Aceste poziţii ale lamei de cristal se numesc *poziţii de extincţie*. Rotind secţiunea de cristal, se rotesc şi direcţiile de vibraţie în cristal, pe cînd cele din nicoli rămîn fixe. Imediat ce direcţiile

Scanned with OKEN Scanner

de vibraţie în cristal formează un unghi oarecare cu cele din nicoli, lumina albă care vine din polarizor pe cristal este descompusă în două fascicule, care vibrează de data aceasta după direcţiile de vibraţie din cristal, şi care vor trece prin cristal cu viteze diferite. Ajunse la analizor ele sînt descompuse în două fascicule, unul fiind reţinut (fasciculul ordinar) şi altul fiind lăsat să treacă (fasciculul extraordinar). Aceste fascicule, după trecerea prin analizor, prezintă, datorită diferenţei de drum, o anumită culoare complementară radiaţiilor stinse prin interferenţă, care se observă în cîmpul microscopului. Cu cît diferenţa de drum* este mai mare, cu atît gradul culorii este mai ridicat. Culoarea cea mai ridicată prezentată de mineralele uniaxe este în secţiunea paralelă cu axa optică, iar în cazul mineralelor biaxe în secţiunea paralelă cu planul axelor optice ($n_g - n_p$) numită şi *secţiune de birefringenţă maximă*.

La grosimea obişnuită a secţiunilor microscopice (0,02—0,03 mm), culoarea corespunzătoare birefringenţei maxime la cuarţ la feldspaţi şi la unii feldspatoizi este cenuşie pînă la alb, la muscovit şi la alte mice variază între roşu şi verde, la augit este albastru-verde intens etc.

Pentru determinarea direcţiei de absorbţie în cristal se utilizează compensatori cu direcţii cunoscute (de obicei cu n_p în lungime), care introduc întîrzieri de asemenea cunoscute $\left(\lambda \text{ întreg sau } \frac{\lambda}{4}\right)$ modificînd culoarea de birefringenţă a mineralului şi indicînd astfel orientarea sa. Se cunosc compensatori de gips (întîrziere=1λ) întrebuinţaţi pentru minerale cu culori de interferenţă scăzută; compensatori de mică $\left(\text{întîrziere } \frac{\lambda}{4}\right)$ pentru minerale cu culori de interferenţă ridicată; pană de cuarţ tăiată paralel cu axa optică.

Pentru determinarea ordinului de culoare se utilizează cu bune rezultate pana de cuarţ (cu o anumită orientare) a cărei grosime variază în lungul ei şi, odată cu ea, variază şi ordinul culorii. Lama (cu orientare cunoscută) se introduce la 45° faţă de firele reticulare, într-un locaş special al microscopului polarizant. Compensaţia se produce prin schimbarea birefringenţei şi deci a culorii mineralului, pînă cînd se obţine o bandă neagră. În acest moment întîrzierea produsă de pana de cuarţ este egală cu cea a cristalului. Apoi se îndepărtează secţiunea mineralului şi după aceea se trage în sens invers pana de cuarţ. După numărul de repetări ale violetului sensibil plus unu, se cunoaşte ordinul culorii observate la cristal.

3.9.4.2. Comportarea lamei în lumina convergentă

În lumina convergentă observaţiile se fac cînd nicolii se găsesc cu direcţiile de vibraţie încrucişate, după ce mai întîi fasciculul de lumină converge într-un punct oarecare situat la partea inferioară a lamei de studiat.

Dacă se introduce pe traiectul fasciculului o lentilă convergentă sub platina microscopului şi o altă lentilă (denumită lentila Amici-Bertrand) (v. fig. 101)

---

* Diferenţa de drum provoacă interferenţe pozitive sau negative, după cum valoarea ei este un număr impar $(2n+1)$ sau par $(2n)$ de $\frac{\lambda}{2}$.

Scanned with OKEN Scanner

sub ocularul microscopului, apar o serie de figuri de interferenţă caracteristice pentru cristalele uniaxe şi biaxe. Astfel, se pot observa: a) curbe izocromatice, adică toate fasciculele care trecînd prin cristal capătă aceeaşi diferenţă de drum (de fază) corespunzătoare unor anumite lungimi de undă şi care dau naştere la aceeaşi culoare şi b) curbe izogire*, care unesc toate punctele figurii de interferenţă ce corespund la aceleaşi direcţii de vibraţie în cristal.

Mediile izotrope (substanţele şi cristalele din sistemul cubic) studiate cu nicolii în cruce şi în lumina convergentă nu dau figuri de interferenţă, deoarece toate diagramele polare sînt circulare.

Mediile anizotrope au, în lumină convergentă, comportări diferite, funcţie de singonii.

Cristale uniaxe (sistemele romboedric, tetragonal şi hexagonal) pot prezenta:

1. Secţiuni perpendiculare pe axa optică (fig. 102). În acest caz în cîmpul microscopului se observă o cruce neagră, care constituie izogira şi care taie inelele izocromatice concentrice constituite din toată gama de culori. În alte secţiuni prezintă fenomene puţin deosebite.

2. Secţiuni paralele cu axa optică. Aceste secţiuni prezintă birefringenţa maximă. În lumina convergentă se observă o cruce mare fluă cînd secţiunea este la extincţie şi care dispare la cea mai mică rotire a platinii microscopului pentru ca să apară un cîmp intens colorat.

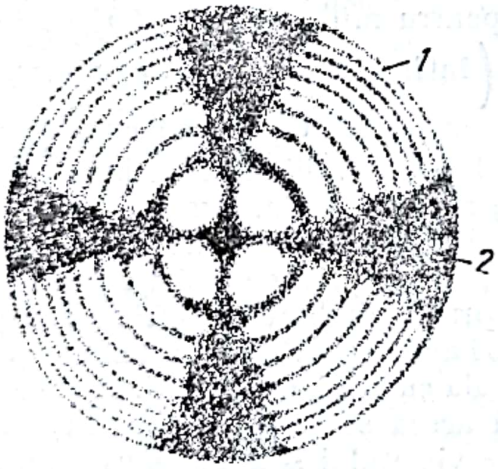


Fig. 102. Secţiune perpendiculară pe axa optică la un cristal uniax:
1 — inelele izocromatice;
2 — izogira.

3. Secţiuni înclinate pe axa optică. Cînd direcţia axei optice rămîne încă în cîmpul microscopului (înclinare mică) apare tot o cruce neagră al cărei centru se deplasează pe un cerc în cîmpul microscopului, iar cînd urma axei optice nu cade pe obiectivul microscopului (înclinare mare) nu se mai văd decît braţele crucii.

Cristale biaxe (sistemele triclinic, monoclinic, ortorombic) pot prezenta:

1. Secţiuni normale pe bisectoarea unghiului ascuţit al axelor optice (v. fig. 97) sau pe bisectoarea unghiului obtuz. O astfel de secţiune, pusă într-o anumită poziţie (la extincţie), dă în lumina convergentă o cruce neagră ale cărei braţe sînt paralele cu firele reticulare. Pe braţul orizontal se observă

* Izogirele sînt benzi întunecate reprezentînd locul punctelor în care direcţiile de vibraţie ale fasciculelor refractate sînt paralele cu acelea ale nicolilor.

Scanned with OKEN Scanner

două puncte în jurul cărora se dezvoltă inele alungite care se unesc. Curbele izocromatice din jurul axelor optice sînt ovale, aproape eliptice. Curbele mai depărtate de axele optice se unesc în curbe numite *lemniscate*. Cele două puncte corespund celor două axe optice. Dacă rotim secţiunea la 45°, crucea neagră se desface în două hiperbole (fig. 103) în care se vede planul axelor optice perpendicular pe planul hiperbolelor). În alte secţiuni, fenomenele apar de asemenea puţin deosebite însă cu caractere diferenţiale.

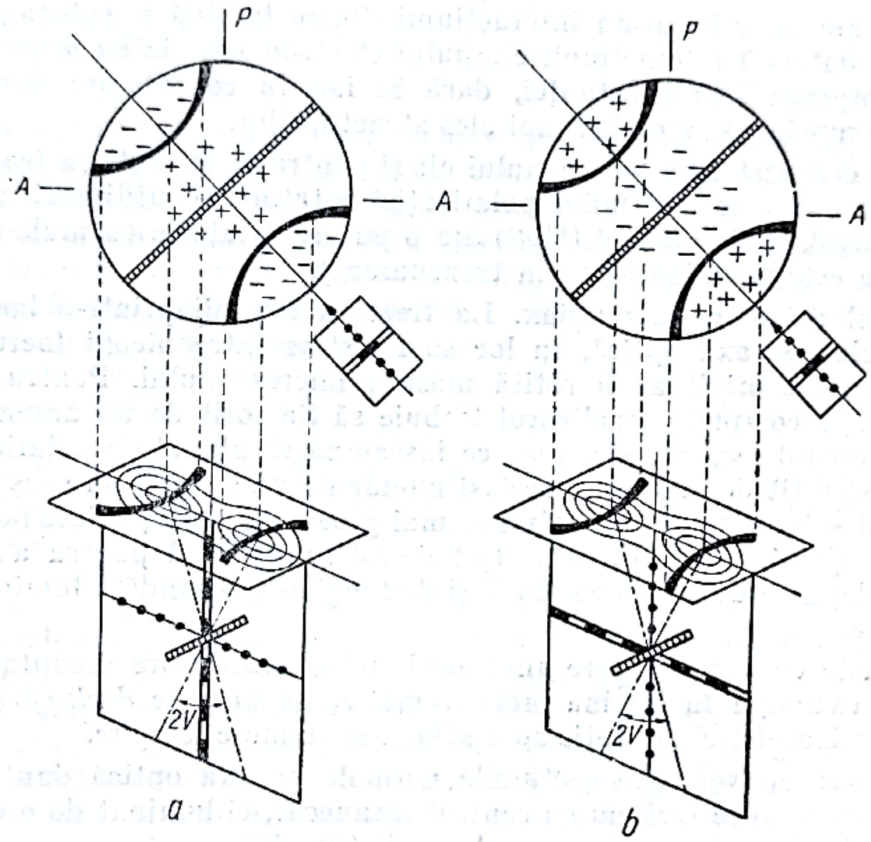


Fig. 103. Cele două hiperbole la 45° şi planul axelor optice perpendicular pe planul hiperbolelor.

2. Secţiuni perpendiculare pe o axă optică. În aceste secţiuni se observă o hiperbolă care se mişcă cînd rotim platina microscopului în sens invers în jurul unui punct fix care este urma axei optice.

3. Secţiuni paralele cu planul axelor optice (secţiuni de birefringenţă maximă). O astfel de secţiune prezintă o cruce fluă, asemănătoare cu secţiunea paralelă de la cristalele uniaxe.

4. Secţiuni oarecare. În cazul acestora, în microscop apare un braţ de hiperbolă excentric, care, rotindu-se, mătură cîmpul microscopului rămînînd mereu curbat.

În general, cînd secţiunile microscopice sînt foarte subţiri şi birefringenţa redusă, atunci curbele izocromatice dispar şi nu se observă în cîmpul microscopului decît izogirele (crucea sau braţele de hiperbolă).

În lumina convergentă se mai pot determina: semnul optic al cristalelor uniaxe sau biaxe, unghiul $2V$ al axelor optice, precum şi alte constante.

Scanned with OKEN Scanner

3.9.5. *Polarizația rotatorie*

Studiind fenomenul de dublă refracție la cuarț, Arago a descoperit în anul 1811 un alt fenomen important și anume rotirea planului de polarizare a luminii, adică *polarizația rotatorie*. Mai tîrziu s-a constatat că acest fenomen poate să aibă loc la variate substanțe, mai ales la compuși organici. Acestea au căpătat denumirea de *substanțe optic active*. Fenomenul se explică tot prin procesele care apar în urma interacțiunii dintre lumină și substanță, adică mai precis datorită interacțiunii cîmpului electromagnetic cu moleculele sau atomii componenți ai substanței, dacă se iau în considerare dimensiunile finite ale grupelor de atomi și mai ales structura lor.

Pentru demonstrarea fenomenului cît și pentru construcția a foarte multe aparate care servesc la studiul polarizației rotatorii se utilizează astăzi, de obicei, cuarțul, deși cinabrul (HgS) are o putere rotatorie cu mult mai mare (dar acesta este un mineral puțin transparent).

Cristalul de cuarț este uniax. La trecerea luminii printr-o lamă tăiată perpendicular pe axa optică, în loc să fie stins între nicolii încrucișați, el rămîne luminat oricît ar fi rotită măsuța microscopului. Pentru a obține însă extincție completă, analizorul trebuie să fie rotit de un anumit număr de grade, dreapta sau stînga, ceea ce înseamnă că planul de polarizare a luminii a fost rotit de cristal cu același număr de grade într-un sens sau altul. Fenomenul se observă bine la o placă mai groasă de cuarț tăiată perpendicular pe axa optică. Unghiul cu care trebuie rotit analizorul pentru a se obține extincția depinde de grosimea plăcii și de lungimea de undă a luminii cu care se lucrează.

Secțiunile de cuarț la care analizorul trebuie rotit spre dreapta pentru a se obține extincția în lumină monocromatică se numesc *dextrogire*, iar cele la care analizorul trebuie rotit spre stînga se numesc *levogire*.

În lumina convergentă secțiunile normale pe axa optică dau o izogiră, care este tot o cruce însă nu cu centrul întunecat, ci luminat de o culoare de birefringență; lipsește, deci, centrul crucii (fig. 104).

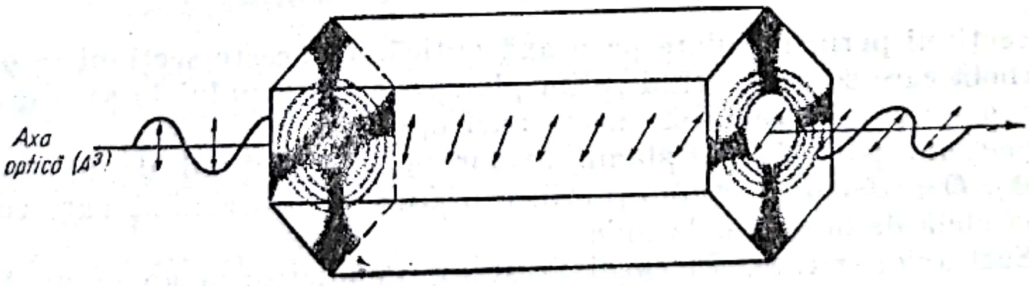


Fig. 104. Figura de interferență dată de o placă groasă de cuarț optic activ în secțiune perpendiculară pe axa optică.

Suprapunerea a două plăci de cuarț de aceeași grosime însă una dextrogiră și cealaltă levogiră lasă să se vadă la centrul izogirei o spirală izocromatică numită *spirala Airy*, cu sens de rotire spre dreapta sau spre stînga, după cum placa inferioară este dextrogiră sau levogiră.

Scanned with OKEN Scanner

De remarcat că se întîlnesc 15 clase de simetrie ale căror cristale pot roti planul de polarizaţie al luminii. Acestea sînt tocmai structurile cristaline cu axe helicoidale dreapta sau stînga.

Fenomenul de polarizaţie rotatorie este greu de observat la cristalele cu două direcţii de monorefringenţă, deoarece rotirea planului de polarizare se face diferit pentru fiecare direcţie.

3.10. Proprietăţi termice ale mineralelor

Un fascicul de radiaţie termică incident pe suprafaţa unui corp cristalizat suferă aceleaşi fenomene ca şi fasciculul de lumină, adică o parte este reflectat, altă parte absorbit, şi o a treia parte transmis.

Principalele fenomene legate de acţiunea căldurii asupra mineralelor sînt: dilatarea termică, conductibilitatea termică, radiaţia termică, căldura specifică. Primele trei proprietăţi au caracter vectorial, în timp ce căldura specifică este o proprietate scalară.

a. Dilatarea termică

Energia internă a unui cristal variază cu starea de vibraţie a particulelor, fiind de obicei mărită atunci cînd intervine un aport de căldură.

Prin încălzire într-un cîmp omogen de temperatură şi sub presiune constantă cristalul se dilată, adică o parte din energia căpătată este consumată ca lucru mecanic pentru învingerea acestei presiuni.

La cristalele izotrope, o variaţie de temperatură nu modifică înclinările feţelor, ci determină o deplasare a acestora paralel cu ele însele; cu alte cuvinte, cristalele cubice rămîn cubice la orice variaţie de temperatură.

La cristalele anizotrope, variaţiile de temperatură produc dilatări diferenţiate. Astfel o sferă tăiată din cristale uniaxe devine, prin dilatare termică, un elipsoid de revoluţie, în timp ce o sferă tăiată din cristale biaxe devine elipsoid cu trei axe neegale.

Dilatarea termică fiind o deformare omogenă, variabilă cu sistemul cristalografic, urmează că se pot defini prin anumite valori anumiţi coeficienţi liniari de dilatare sau coeficienţi cubici de dilatare.

Trebuie precizat că axele termice ale cristalelor anizotrope coincid cu axele optice.

Dacă, în general, volumul unui mineral încălzit creşte cu temperatura, se întîlnesc totuşi şi cazuri cînd volumul poate să rămînă staţionar şi chiar să descrească cu săderea temperaturii (de exemplu, diamantul sub −42,3°C descreşte) în volum.

Drept consecinţe ale dilatării termice unele constante optice pot varia. Astfel: indicii de refracţie ai mineralelor scad cu creşterea temperaturii şi odată cu aceasta valoarea birefringenţei variază. La cristalele biaxe variază unghiul axelor optice, iar la cristalele uniaxe poate varia puterea rotatorie*.

* La cristalele optic active puterea de rotire a planului de vibraţie a luminii polarizate liniar creşte cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

Dilatarea termică poate avea consecinţe importante şi asupra stării de coerenţă a agregatelor de minerale. De exemplu, un agregat (rocă) din diferite minerale cu coeficienţi diferiţi de dilatare, supus unei dilatări termice, poate avea ca rezultat separarea mineralelor care-l compun, deoarece prin încălzire şi răcire diversele minerale ale agregatului sînt supuse dilatării în mod diferit. Dezagregarea rocilor în mod natural, prin insolaţie, este consecinţa acestui fenomen provocat de variaţiile mari de temperatură între zi şi noapte sau de variaţii sezoniere.

b. Conductivitatea termică

Aceasta se manifestă printr-un transport de energie, prin intermediul electronilor, ca şi conductivitatea electrică. Conductivitatea termică este dependentă de direcţie.

La substanţele izotrope, conductivitatea termică avînd aceeaşi valoare în toate direcţiile, suprafeţele izoterme sînt sfere.

La substanţele anizotrope, conductivitatea termică specifică variind cu direcţia va da naştere unor suprafeţe izotermice elipsoidale, care au caracterul elipsoizilor optici şi care se numesc *elipsoizi izotermici*.

Dacă se notează cu λ_1, λ_2 şi λ_3 coeficienţii de conductivitate termică în cele trei direcţii corespunzînd celor 3 tensori principali ai elipsoizilor termici, ecuaţia generală a acestor elipsoizi este

$$D=\frac{x^2}{\lambda_1}+\frac{y^2}{\lambda_2}+\frac{z^2}{\lambda_3},$$

în care valoarea lui D este invers proporţională cu conductivitatea termică şi depinde de debitul de căldură al izvorului termic punctiform din interiorul unui cristal şi de temperatura acestuia.

Conductivitatea termică poate să servească la determinarea singoniei cristaline şi la determinarea unor caractere optice.

Se ştie că substanţele metalice sînt în general mai bune conducătoare de căldură. Substanţele nemetalice au conductivităţi diferite. De exemplu, plăcile de marmoră conduc căldura mai bine decît plăcile de gips (alabastru), fapt care se simte la pipăit (dacă punem mîna pe o placă de marmoră avem senzaţia de răceală, fiindcă marmora are conductivitatea termică cu mult mai mare decît a gipsului).

c. Radiaţia termică

Radiaţiile termice sînt de aceeaşi natură ca şi radiaţiile luminoase, adică sînt tot unde electromagnetice. Radiaţia termică are lungimi de undă de cel mult o sutime de centimetru. Căldura pe care o simţim atunci cînd apropiem mîna de un mineral fierbinte se datoreşte faptului că orice obiect fierbinte emite radiaţii calorice, adică radiaţii electromagnetice de o lungime de undă cu mult mai mare decît a luminii, dar mai mică decît a undelor radio. Radiaţiile calorice de lungime de undă ceva mai mică dar cu puţin mai mare decît cea a luminii roşii sînt cunoscute sub denumirea de *radiaţii infraroşii*. Acestea sînt emise de către mineralele încălzite aproape pînă la roşu, adică imediat înainte ca ele să producă lumină vizibilă.

Scanned with OKEN Scanner

Amintim de asemenea, că unele radiaţii sînt în acelaşi timp şi calorice şi luminoase.

În fig. 105 este ilustrată depedenţa de temperatură a intensităţii luminii de o anumită culoare. Linia dreapta punctată reprezintă rezultatul reieşit din teoria cinetică (curba teoretică) care arată că intensitatea radiaţiei de orice culoare ar trebui să crească proporţional cu temperatura. Curbele cu linii pline arată cum variază în realitate intensitatea luminii în cazul dife-

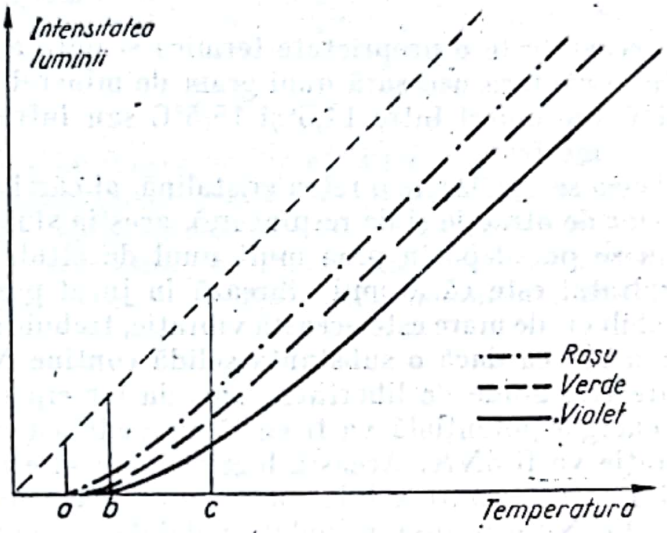


Fig. 105. Culoarea şi intensitatea luminii în funcţie de temperatură.

ritelor culori. La temperaturi foarte ridicate, fiecare dintre aceste curbe este paralelă cu cea teoretică şi diferă de ea relativ puţin.

La temperaturi joase însă, intensitatea găsită experimental este mult diferită de cea prevăzută teoretic. De exemplu, la temperatura corespunzătoare liniei verticale în punctul *a* practic nu există deloc lumină vizibilă, deşi teoria cinetică prevede aici o intensitate însemnată. La punctul *b* există o lumină roşie de intensitate apreciabilă, dar mult mai puţină lumină verde şi aproape deloc violetă. În punctul *c* toate culorile au intensităţi comparabile. Această contradicţie a teoriei cinetice cu faptele experimentale a dus pe Max Planck la necesitatea introducerii ipotezei cuantelor pentru înţelegerea fenomenului de radiaţie termică la cristale.

Radiaţia termică este, prin urmare, partea din radiaţia electromagnetică a corpurilor care depinde numai de temperatura lor. Un fascicul caloric, proiectat pe suprafaţa unui corp cristalizat, pe lîngă fenomenele de reflexie şi de refracţie, poate prezenta şi fenomene de birefringenţă, de polarizaţie şi de interferenţă, ca şi razele luminoase.

Fenomenul de absorbţie a razelor termice este mai uşor perceptibil la cristale. Din acest punct de vedere mineralele se clasifică adesea în:

— Adiatermane (netransparente) sau opace, acele care opresc totalitatea razelor calorice incidente, de exemplu alaunul $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$.

— Diatermane (transparente), acelea care lasă să treacă radiaţiile termice fără absorbţie sensibilă, de exemplu cristalele de NaCl, KCl, AgCl.

Se cunosc şi minerale care absorb numai o parte din radiaţia termică.

Scanned with OKEN Scanner

Toate mineralele care pentru razele luminoase sînt opace, sînt în acelaşi timp şi adiatermane; se întîlnesc însă şi unele excepţii (gipsul, calcitul etc.).

Criteriul de clasificare de mai sus este global. De fapt, absorbţia unui mineral este selectivă, adică variază (în limite adesea foarte largi) cu lungimea de undă a radiaţiei incidente. Determinarea precisă a coeficienţilor de absorbţie permite analize mineralogice precise, cu aplicaţii practice importante.

d. Căldura specifică

Aceasta este o proprietate termică scalară a mineralului, care se defineşte ca fiind căldura necesară unui gram de mineral pentru a-i ridica temperatura cu 1°C (de obicei între 14,5 şi 15,5°C sau între 19,5 şi 20,5°C), la presiunea de o atmosferă.

Dacă se încălzeşte o reţea cristalină, ai cărei atomi au poziţii fixe (datorită forţelor de atracţie şi de respingere), aceştia sînt puşi în mişcare. Într-un solid ei nu se pot depărta prea mult unul de altul, datorită forţelor de atracţie. Rezultatul este că atomii vibrează în jurul poziţiei lor de echilibru. Pentru a stabili cît de mare este această vibraţie, trebuie să recurgem la teoria cuantică, care arată că dacă o substanţă solidă conţine N atomi, atunci fiecare dintre ei are trei grade de libertate. Energia lor cinetică va fi în medie $3/2\ NKT$, iar energia potenţială va fi egală în medie cu cea cinetică. Energia totală de vibraţie va fi $3NK$. Această lege (Dulong-Petit) se verifică în cazul celor mai multe corpuri solide cu condiţia ca temperatura lor să nu fie prea scăzută. Nu este însă niciodată valabilă la temperaturi foarte mici.

Cunoscînd aceasta putem înţelege de ce mineralele se topesc, adică devin lichide atunci cînd sînt încălzite la o temperatură suficient de ridicată. În fig. 106 este arătată curba căldurii specifice caracteristică unui solid.

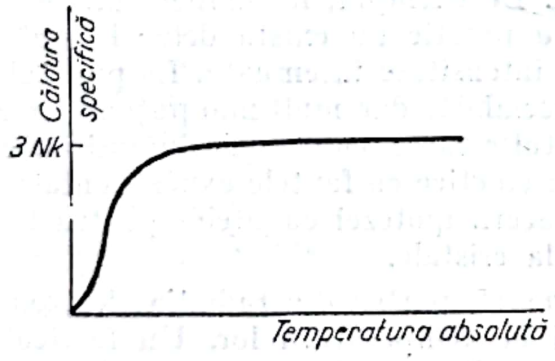


Fig. 106. Curba caracteristică a căldurii specifice la un solid.

Căldura specifică medie C_m, între limitele de temperatură t_1 şi t_2, este dată de relaţia

$$C_m = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}$$

în care m este masa mineralului, iar Q — cantitatea de căldură absorbită de mineral.

Fiind o proprietate fizică scalară a fiecărui corp, căldura specifică medie variază cu temperatura în limite restrînse, dacă prin încălzire nu se produce nici o schimbare de stare sau de structură.

Scanned with OKEN Scanner

Căldura specifică reală C_r se exprimă prin relaţia diferenţială:

$$C_r = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dt}.$$

La temperatura de 18°C (între limitele 17,5—18,5°C) căldura specifică medie pentru diferite minerale are următoarele valori:

Casiterit	0,093	cal/g°C
Carbon (grafit)	0,2	cal/g°C
Carbon (diamant)	0,11	cal/g°C
Calcit	0,21	cal/g°C
Cuarţ	0,19	cal/g°C
Sare gemă	0,21	cal/g°C

Această proprietate scalară este foarte importantă pentru studiul aplicat şi teoretic al substanţelor cristalizate. Se poate calcula de exemplu căldura atomică, respectiv moleculară a substanţelor. De observat că în funcţie de căldura specifică şi de simetria reticulară, temperatura, care este un factor scalar, capătă caractere vectoriale, cum este cazul la fenomenul de piroelectricitate.

3.11. Proprietăţi electrice ale mineralelor

a. Conductivitatea electrică şi termoelectrică

Prin procese de fricţiune, de zdrobire, de încălzire sau de răcire, mineralele pot să capete proprietăţi electrice; cu alte cuvinte, prin aceste procese energia mecanică sau termică poate să fie transformată în energie electrică.

Mineralele se împart, din acest punct de vedere, în: bune conducătoare de electricitate (conductori electrici) şi rău conducătoare de electricitate sau izolanţi (dielectrici).

În categoria mineralelor cu conductivitate electrică se situează cele care au un caracter metalic, iar în categoria celor rău conducătoare (izolante) se situează în general mineralele cu aspect pietros.

Între ambele categorii de minerale există şi tranziţii ocupate de mineralele semiconductoare, cum sînt sulfurile şi sulfosărurile metalice.

b. Termoelectricitatea

Prin încălzirea locului de contact („sudură") a două metale sau minerale bune conducătoare de electricitate în circuit închis, se produce un curent electric datorită diferenţei de temperatură între locul de contact şi restul circuitului. Prin răcirea locului de contact, curentul electric este egal şi de sens contrar cu cel dintîi, cu condiţia ca diferenţa de temperatură să fie aceeaşi.

În general, termoelectricitatea este o însuşire fizică proprie metalelor şi mineralelor conductoare şi se explică prin transformarea energiei calorice în energie electrică sau, mai bine, prin apariţia unei forţe electromotoare sub acţiunea unei diferenţe de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unui cuplu constituit din mai multe minerale se constată că intensitatea curentului născut este funcţie de natura mineralelor cuplate la contactul încălzit şi de diferenţa de temperatură. Avînd în vedere acest fapt, s-a făcut un aranjament de potenţial termoelectric al metalelor constituind o serie:

(+) Sb, Fe, Zn, Ag, Au, Sn, Pb, Hg, Cu, Pt, Ni, Bi (—).

În afară de această serie A. Abt a întocmit un cuplu termoelectric constituit din (—) sulfosăruri (calcopirită), oxizi (piroluzit), metale (Bi—Zn); sulfuri (pirotina, pirita) (+) cu o constantă termoelectrică de 10,8 ori mai mare decît aceea a termoelementului (+) Sb . . . Bi (—).

Curentul electric născut între două metale va fi cu atît mai puternic, cu cît ele se vor găsi în seria de mai sus la o depărtare mai mare.

Constanta termoelectrică, sau valorile mărimilor termoelectrice, la corpurile cristalizate sînt în funcţie de izotropia sau anizotropia cristalelor. Cristalele sistemului cubic sînt izotrope şi în privinţa constantei termoelectrice, care este aceeaşi în toate direcţiile.

c. Piroelectricitatea

Fenomenul de piroelectricitate sau de electrizare prin căldură a fost descoperit de Leymerie prin anul 1717. Proprietatea are un caracter polar pronunţat şi este caracteristică pentru cristalele dielectrice rele conducătoare de electricitate (hemimorfe), adică pentru cristalele care au o axă de simetrie polară principală.

Un cristal de turmalină suspendat de un fir de mătase şi încălzit în mod uniform se încarcă cu electricitate de semn contrar la cele două extremităţi ale axei sale principale (A^3 — axă polară = direcţie unică). De altfel, trebuie menţionat că determinările experimentale au confirmat dependenţa conductibilităţii electrice a cristalelor de direcţiile cristalografice.

Un baston de răşină frecat atrage unul din capetele cristalului de turmalină şi respinge pe celălalt. Prin răcire fenomenele se petrec în sens invers.

Se numeşte *pol analog* extremitatea la care acţiunea temperaturii a produs o încărcare pozitivă, şi *pol antilog* cealaltă extremitate, care prin aceeaşi acţiune s-a încărcat negativ.

Piroelectricitatea prin încălzire uniformă se produce la cristalele care au axe polare, ca de exemplu: turmalina, hemimorfit etc.

Proprietatea de piroelectricitate prin încălzire neuniformă se întîlneşte la cristalele care aparţin claselor de simetrie cu plane (planare) sau antihemiedrice şi primitive sau tetartoedrice.

Piroelectricitatea este fenomenul care reprezintă un exemplu tipic de transformare a factorului scalar (temperatură) într-un factor vectorial.

d. Piezoelectricitatea

Dezvoltarea electricităţii în anumite cristale se produce nu numai prin acţiunea căldurii ci şi prin acţiunea eforturilor mecanice. Acest fenomen a primit numele de piezoelectricitate şi este prezentat de aceleaşi tipuri de cristale, cele cu axe polare de simetrie, dielectrice.

Scanned with OKEN Scanner

Piezoelectricitatea a fost studiată detaliat (încă din anul 1882) de Pierre Curie, care a utilizat în acest scop un cristal dielectric de cuarţ, cu simetrie romboedrică holoaxă. Cristalul a prezentat acest fenomen în momentul în care a fost solicitat mecanic, prin presiune sau prin tracţiune, după axele binare.

Pentru a căpăta un cuarţ piezoelectric se taie din cristal o lamă cu feţe paralele, dar perpendiculare pe axa electrică. Cele două feţe paralele se acoperă cu o foiţă de staniu şi se pun în legătură cu un electrometru. Comprimînd paralelipipedul (lama) se poate observa:

— comprimarea lamei în sens vertical, adică după axa cristalografică ternară, nu dă naştere nici unui fenomen electric;

— comprimarea în sens orizontal, deci după axa electrică, produce pe aceste două feţe electricităţi de semne contrarii.

Din punct de vedere structural fenomenul piezoelectric se explică printr-o deplasare (relativă) a reţelei închise de ionii cu încărcare pozitivă, faţă de reţeaua închisă de ionii cu încărcare negativă. Astfel dacă se consideră reţeaua ionică a cristalului de cuarţ (fig. 107, *a*) şi dacă se presupune că asupra acesteia se exercită o comprimare (fig. 107, *b*) după direcţia xx_1, echivalentă cu axa A^2 a structurii, se admite că în acest caz prin efectul comprimării, se produce o deplasare a reţelei închise de ionii pozitivi faţă de reţeaua ionilor nega-

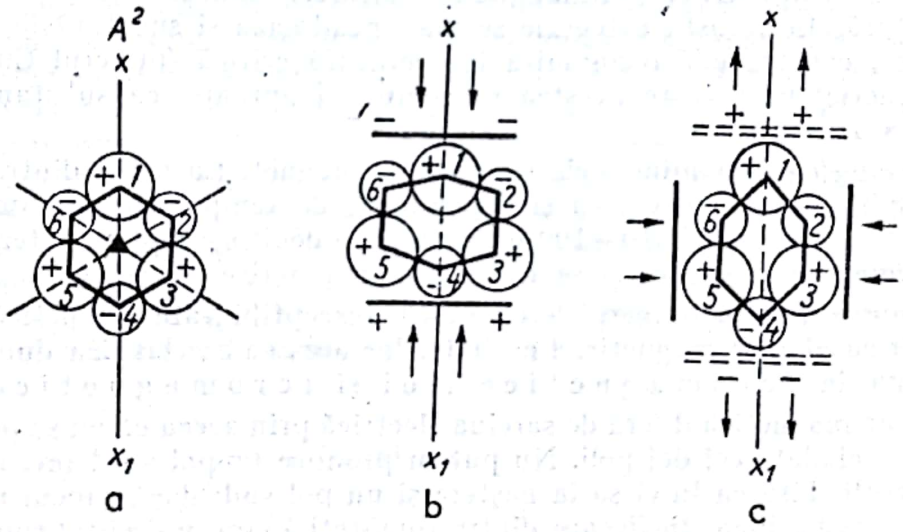


Fig. 107. Explicarea structurală a fenomenului de piezoelectricitate:

a — reţeaua ionică a cristalului de cuarţ; *b* — comprimarea reţelei după direcţie XX_1; *c* — întinderea reţelei după aceeaşi direcţie şi schimbarea sarcinilor.

tivi. Rezultatul acestei comprimări este o predominare în părţile supuse la compresiune a sarcinilor pozitive (în partea de jos a reţelei) şi a sarcinilor negative (în partea de sus a reţelei). Dacă în loc să se acţioneze cu o forţă de apăsare asupra reţelei se acţionează după aceeaşi direcţie cu o forţă de tracţiune, sau echivalent cu o compresiune laterală (fig. 107, *c*), atunci poziţiile sarcinilor predominante se schimbă.

Scanned with OKEN Scanner

Fenomenul de piezoelectricitate se mai poate observa și la alte minerale ca turmalină, topaz, blendă, boracit, precum și la unele săruri, ca de exemplu: clorat de sodiu, acid tartric dextrogir, sarea lui Seignette (tartrat dublu de Na și K) etc.

Proprietatea de piezoelectricitate a cristalelor este folosită la producerea ultrasunetelor, care pot fi utilizate chiar în optică la realizarea rețelelor foarte fine pentru determinarea lungimilor de undă mici, sau la studiul refracției luminii. De asemenea pot fi folosite la determinarea defectelor de construcție internă a cristalelor. Pe baza aceasta a luat naștere o nouă metodă de cercetare pusă la dispoziția tehnicii și anume *defectoscopia*.

3.12. Proprietățile magnetice ale mineralelor

Magnetismul este o proprietate comună tuturor mineralelor. Din acest punct de vedere mineralele se împart în paramagnetice, diamagnetice și feromagnetice.

Paramagnetice sînt mineralele atrase de magnet. Susceptibilitatea acestora depinde de temperatură (paramagnetice normale) sau este independentă de temperatură. În această categorie se mai încadrează și substanțele antiferomagnetice, care posedă o anumită temperatură critică (punctul Curie antifero-magnetic) peste care acestea se comportă aproape ca substanțe paramagnetice normale.

Diamagnetice sînt mineralele respinse de magnet. La unele dintre acestea susceptibilitatea este negativă și dependentă de temperatură (diamagnetice clasice), la altele este de 10—100 ori mai mare decît susceptibilitatea mineralelor diamagnetice clasice și se numesc diamagnetice anormale.

Feromagnetice sînt mineralele care au o susceptibilitate magnetică mare și variabilă cu cîmpul magnetic. La rîndul lor acestea se clasifică după criterii cantitative în f e r o m a g n e t i c e m o i și f e r o m a g n e t i c e d u r e.

Sarcina magnetică diferă de sarcina electrică prin aceea că nu se pot separa complet niciodată cei doi poli. Nu putem produce un pol nord într-un cristal de magnetit, fără ca în el să ia naștere și un pol sud: dacă rupem un cristal de magnetit în două, în fiecare dintre jumătăți apare în dreptul rupturii cîte un nou pol nord și un pol sud de aceeași intensitate cu cea inițială.

Exemple de minerale paramagnetice sînt: fierul, sideritul, turmalina ș.a. Minerale diamagnetice sînt: bismutul, calcitul, topazul etc. Feromagnetice sînt: magnetita și pirotina.

Un corp prismatic, izotrop, alungit, din categoria mineralelor paramagnetice, introdus între polii unui magnet ia poziția axială, adică se orientează paralel cu liniile de forță ($\mu > 1$; μ^* = permeabilitatea magnetică).

---

* $\mu = \frac{B}{H}$ în care B = inducția magnetică, iar H = intensitatea cîmpului magnetic.

Scanned with OKEN Scanner

Un corp prismatic diamagnetic introdus sau suspendat între polii unui magnet ia poziţie perpendiculară (ecuatorială) pe liniile de forţă ($\mu<1$).

Paramagnetismul este o proprietate a atomilor, moleculelor sau chiar a unor porţiuni din structura reticulară a corpului, variabilă cu temperatura.

Diamagnetismul este o proprietate a atomilor, practic independentă de temperatură.

De remarcat însă, că şi paramagnetismul şi diamagnetismul sînt proprietăţi care ţin de structura internă a atomilor, în care electronii găsindu-se într-o continuă mişcare produc un cîmp magnetic elementar, atomic sau molecular.

Dacă suspendăm o sferă dintr-o substanţă amorfă, fie paramagnetică fie diamagnetică, între cei doi poli ai unui magnet ea rămîne în echilibru în oricare poziţie, deoarece toţi diametrii sferei sînt echivalenţi.

Corpurile cristalizate în sistemul cubic se bucură de aceeaşi proprietate, şi pentru a vedea dacă sînt paramagnetice sau diamagnetice trebuie tăiate sub formă de baghete.

Cristalele uniaxe arată un maximum sau un minimum de magnetism pe direcţia axei principale.

Cristalele biaxe au trei direcţii principale magnetice care sînt rectangulare între ele.

Atît în cazul cristalelor uniaxe cît şi în cazul celor biaxe se pot distinge cristale pozitiv magnetice sau negativ magnetice.

Se întîlnesc minerale care păstrează magnetismul şi după scoaterea lor din cîmpul magnetic. Acestea se spune că au un *magnetism remanent*. Dintre acestea fac parte magnetitul, iar în mai mică măsură pirotina şi oligistul.

Proprietatea magnetică a mineralelor poate fi utilizată pentru separarea lor, şi în prospectarea magnetică a zăcămintelor de magnetit.

Numeroase minerale ferifere sînt sensibil atrase de un magnet puternic. Pe această însuşire se bazează separarea lor cu ajutorul unui electromagnet din rocile fin pulverizate. Astfel, cu un electromagnet puternic a cărui intensitate poate fi făcută să varieze progresiv se extrag mai întîi oxizii de fier, apoi alte minerale bogat în fier şi în cele din urmă silicaţii de fier: amfibolii şi piroxenii. Wolframul paramagnetic se separă uşor de casiterit diamagnetic.

3.13. Radioactivitatea mineralelor

Minerale radioactive. În natură se găsesc o serie de minerale care au proprietatea de a emite energie prin dezintegrare, în mod spontan, adică prin procese care au loc fără intervenţia omului şi fără influenţe exterioare. Asemenea minerale cu nuclee instabile se numesc *radioactive*. Dintre acestea cele mai importante sînt mineralele de Uraniu*, cunoscute în peste 200 varietăţi cu compoziţia chimică diferită, între care: oxizi simpli sau hidrataţi de uraniu, silicaţi, fosfaţi, arseniaţi, vanadaţi de uraniu; carbonaţi şi sulfaţi simpli de uraniu; minerale mai complexe, de exemplu titanotantaloniobaţi de uraniu sau altele (v. partea descriptivă). Principalul mineral de uraniu

* În l. germană *Urahn*=strămoş. Uraniul este într-adevăr strămoşul unei întregi serii radioactive.

Scanned with OKEN Scanner

este însă pechblenda (U_3O_8), un mineral negru cu luciu de smoală cu 30—60% U, conținînd totdeauna oxizi de fier, Pb, Th, Ra și lantanide. Cleveitul este o varietate de pechblendă cu un mare conținut în thoriu și lantanide (v. partea descriptivă).

Dezintegrarea substanțelor radioactive. Manifestarea radioactivității, în urma procesului de transformare, se face prin emiterea uneia sau a mai multor radiații, care se caracterizează prin cîteva efecte importante: produc luminiscență, ionizează aerul, pătrund prin corpuri solide, produc căldură în mod continuu etc.

Radiațiile radioactive sînt emise de nucleul atomic și, prin urmare, nu au nimic de-a face cu învelișul atomului.

În mod natural transformările radioactive se produc de obicei cu emisiuni de radiații α, β și γ, care se deosebesc între ele prin modul de comportare în cîmpul electric și în cîmpul magnetic (fig. 108):

Radiația α constă din nuclee ale atomilor de heliu (notate pe scurt particule α, iar simbolic $^4_2\alpha$). Particulele α emise părăsesc nucleul cu o viteză foarte mare, de ordinul de mărime de 10 000 km/s. În drumul lor prin aer, ele se ciocnesc cu moleculele de aer și produc 20 . . . 40 000 ioni pe fiecare centimetru de traiectorie.

Întrucît pentru formarea unei perechi de ioni este necesară o energie de aproximativ 32,5 eV, marea energie inițială a particulelor se consumă repede. De aceea fiecare substanță α-activă este caracterizată printr-un parcurs „mijlociu" R, care depinde de energia inițială E_0 a particulelor α care o străbat. Astfel, particulele emise de radiu cu energia 4,79 MeV au un parcurs de 3,38 cm în aer. Această valoare o putem găsi și cu ajutorul graficului din fig. 109.

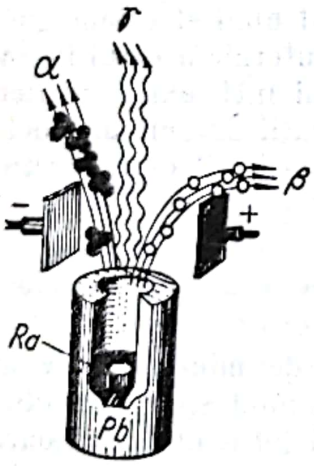


Fig. 108. Emisii de radiații α, β, γ.

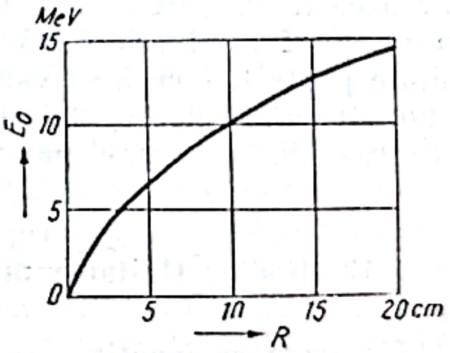


Fig. 109. Drumul mijlociu R străbătut de particula α la energia de 4,79 MeV.

În alte substanțe parcursul depinde de masa atomică și de densitatea substanței prin care trec radiațiile, fiind foarte mic în corpurile solide (o foiță de aluminiu cu grosimea de 1/100 mm absoarbe aproximativ 50% din particulele α).

Într-un cîmp electric, radiațiile sînt accelerate spre polul negativ (v. fig. 108).

Radiația β (notată cu β^-, $_{-1}^{0}e$ sau e^{-1}) constă din electroni negativi cu masa mult mai mică decît a particulelor α; de aceea trecînd prin aer ele

produc mult mai puţin ioni (50 . . . 100 ioni/cm de traiectorie). Pierderea de energie a electronilor este atribuită numai parţial efectului lor ionizant.

În cazul surselor de particule β, un anumit tip de nuclee emit particule β cu cele mai diferite energii, care împreună formează spectrul energetic caracteristic pentru respectiva sursă. Din fig. 110 se poate vedea, de exemplu

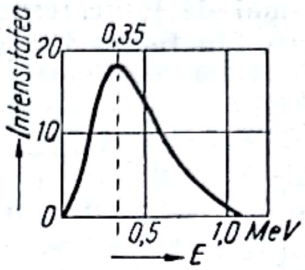


Fig. 110. Valorile de energie posibile ale RaE.

că particulele β^- ale RaE au toate valorile de energie posibile pînă la $E_{max} = 1{,}17$ MeV. Maximul curbei se găseşte aproximativ în dreptul valorii de 0,35 MeV; de aceea particulele cu această energie sînt cele mai numeroase.

La interacţiunea radiaţiei β cu substanţa pot avea loc ionizări, noi radiaţii şi împrăştierea:

1. La trecerea prin substanţă, particulele β se ciocnesc cu atomii acesteia. În urma ciocnirii, particulele β pot pierde o mare parte din energia lor (frînare prin ionizare). Pe seama acestei energii pierdute se produce ionizarea atomilor ciocniţi.

2. La trecerea prin cîmpul culombian al nucleului, particulele β pot fi frînate; ca urmare, apare o radiaţie Roentgen de frînare.

3. Ciocnindu-se de atomii substanţei, particulele β îşi schimbă direcţia sau sensul de mişcare (împrăştiere).

Cu toate că energia particulelor β este neuniformă şi la trecerea prin substanţă a acestor particule intervin fenomene complexe, se poate indica cu aproximaţie un parcurs maxim R_{max}, care corespunde particulelor β de cea mai mare energie din spectru. În afară de energie, parcursul R depinde şi de natura substanţei străbătute şi anume este invers proporţional cu densitatea ρ (exprimată în g/cm³) a substanţei.

Produsul $R\rho$ se măsoară în g/cm² şi defineşte mărimea numită „parcurs masic" al radiaţiei β, mărime care nu depinde de natura materialului străbătut.

În cîmpul electric radiaţiile β sînt atrase de polul pozitiv.

Radiaţia γ este asemănătoare radiaţiei Röntgen, dar are o lungime de undă mult mai mică şi o putere de pătrundere mai mare (simbolic se notează γ).

Producerea radiaţiei γ se poate compara cu emisia luminii de către învelişul electronic. În acest caz se constată că ori de cîte ori învelişul electronic trece dintr-o stare de energie mai mare într-o stare de energie mai mică, se emite o cuantă de lumină. Tot astfel ne putem închipui că nucleul atomic, după ce a emis o particulă α sau β^-, rămîne într-o stare mai mult sau mai puţin excitată. Dacă nucleul revine din această stare la starea fundamentală, diferenţa de energie este radiată sub formă de cuante γ (fotoni).

Scanned with OKEN Scanner

Există și nuclee care în urma emisiei unei particule β rămîn în starea fundamentală și prin urmare nu pot emite nici o radiație γ.

În multe cazuri rezultă o imagine ceva mai complicată, cînd diferitele nuclee radioactive au mai multe trepte de excitație.

Treptele cu diferite cantități de energie pot fi reprezentate sub forma unei scheme de nivele.

Treapta cea mai de jos corespunde întotdeauna stării fundamentale a nucleului respectiv. În figura 111 se arată cum se formează ultimii patru

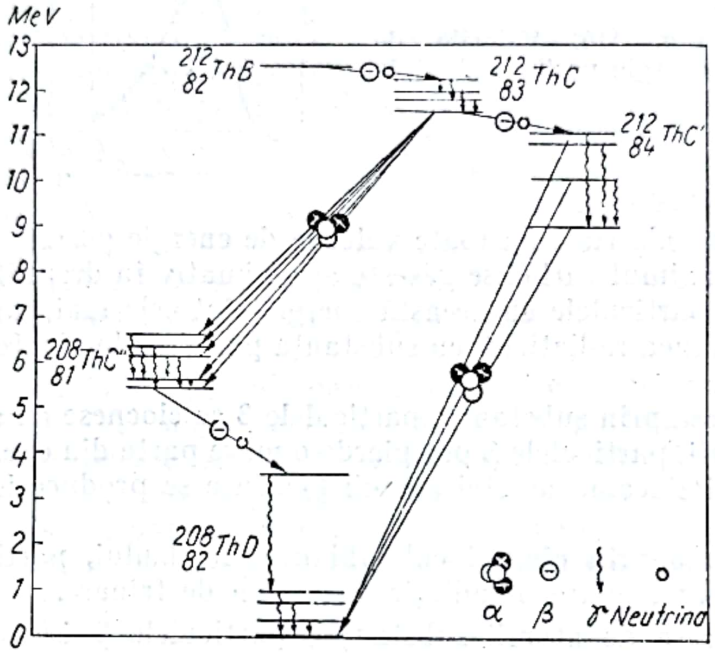


Fig. 111. Formarea ultimilor patru termeni ai seriei thoriului.

termeni ai seriei thoriului. Mai întîi unul și același nucleu emite, prin trecerea de la un nivel superior de energie la unul inferior, cuante γ cu diferite energii. De aceea radiația γ prezintă adesea un spectru discontinuu de radiații cu diferite lungimi de undă și cu energii diferite. Apoi particulele α sau β pot fi emise de un nucleu (ThC) în stare fundamentală, cu care prilej ia naștere un nucleu urmaș în diferite stări de excitație (ThC'').

În cele din urmă particulele α pot fi emise de un nucleu (ThC') pe diferite trepte de excitație și poate lua naștere un nucleu urmaș (ThD) în stare fundamentală.

Energia radiației γ este, conform ecuației $E=h\cdot\nu$, cu atît mai mare cu cît frecvența ei este mai mare, respectiv cu cît lungimea ei de undă este mai mică. Dacă energia este dată în MeV, lungimea de undă λ a radiației se calculează după formula:

$$\lambda=\frac{12{,}34\cdot 10^{-4}}{E}\quad [\text{nm}]$$

Ca și celelalte unde electromagnetice ea nu este influențată de cîmpul electric.

Timpul de înjumătățire și constanta de dezintegrare. Odată stabilit că nucleele elementelor radioactive sînt instabile se pune întrebarea: cum de mai există încă astfel de nuclee în natură?

S-a constatat însă că o substanță radioactivă nu se dezintegrează dintr-o dată complet, ci în anumite intervale de timp se dezintegrează întotdeauna numai cîteva nuclee.

Un nucleu de radiu poate avea o vîrstă de sute de mii de ani și mai poate trăi nevătămat alte sute de mii de ani. Se poate, însă, întîmpla ca el să înceteze de a exista ca atare chiar în clipa următoare, emițînd o particulă α și continuîndu-și existența într-o formă modificată.

Să presupunem că avem la dispoziție un gram de radiu. Aplicînd totuși o lege riguroasă vom constata că va fi necesar un timp de 1 590 ani pînă cînd jumătate din nucleele existente vor fi dezintegrate. Conform aceleiași legi, din jumătatea de gram rămasă pînă cînd se va dezintegra iarăși o jumătate vor mai trece alți 1 590 ani și tot așa mai departe.

Timpul de înjumătățire notat cu $T_{1/2}$ este timpul în care se dezintegrează jumătate din numărul nucleelor atomice ale unei substanțe radioactive. Altfel spus, în fiecare unitate de timp se dezintegrază o anumită fracțiune din numărul de nuclee radioactive însă nedezintegrate. Constanta de dezintegrare λ indică ce fracțiune dintr-o cantitate oarecare dată N_0 se dezintegrează în unitatea de timp. Legea matematică corespunzătoare se găsește prin următorul raționament; numărul dN de atomi care se dezintegrează în timpul scurt dt este întotdeauna proporțional cu cantitatea N existentă în fiecare moment, adică:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

unde λ este un factor de proporționalitate, constanta de dezintegrare. Dacă se scrie această relație sub forma $\frac{dN}{N} = -\lambda dt$ și se integrează în ambii membri, se obține *legea dezintegrării radioactive* $N = N_0 e^{-\lambda t}$ (în care N_0 este cantitatea existentă inițial, iar N este cantitatea încă nedezintegrată după trecerea timpului t).

După cum se vede din această formulă, numărul de nuclee încă nedezintegrate ale unei substanțe radioactive scade după o lege exponențială (fig. 112).

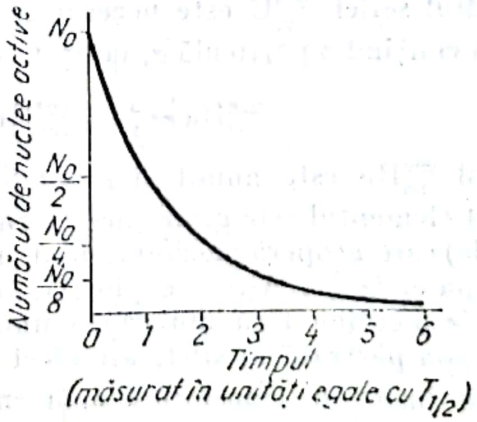


Fig. 112. Legea exponențială după care scade numărul de nuclee nedezintegrate.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, se poate calcula cu precizie cîte nuclee de radiu se vor dezintegra într-un anumit interval de timp.

Legerea dezintegrării radioactive este de natură pur statistică.

Relaţia dintre constata de dezintegrare λ şi timpul de înjumătăţire $T_{1/2}$ rezultă dacă punem $N=\frac{N_0}{2}$. Atunci ultima ecuaţie dă $0{,}5=e^{-T_{1/2}}$. De aici se poate deduce că $T_{1/2}=\frac{0{,}693}{\lambda}$.

Radioactivitatea mineralului de uraniu. Este sigur că extraordinara întîmplare a lui Becquerel de la 1 martie 1896 a condus la descoperirea radioactivităţii naturale. Maria Slodovska Curie, împreună cu soţul său, Pierre Curie, care cu cîţiva ani mai înainte descoperise proprietăţile piezoelectrice ale cristalelor, după ce au cercetat toate elementele cunoscute la acea vreme din punctul de vedere al radiaţiei, au ajuns la două concluzii foarte importante şi anume că dintre toate sustanţele cunoscute, numai uraniul şi thoriul emit radiaţii şi că la minereurile naturale de uraniu radiaţia este mult mai puternică decît ar corespunde conţinutului lor de uraniu. Prin urmare, aceste minereuri trebuie să conţină şi un alt element care să emită radiaţii foarte puternice. Măsurătorile făcute şi cercetările chimice au arătat că într-adevăr în acest minereu există două substanţe care emit radiaţii foarte puternice. Una dintre ele este în strînsă legătură cu bismutul şi a fost numită *poloniu* iar cealaltă este înrudită cu borul şi a primit denumirea de *radiu*.

Minereul pe care soţii Curie au făcut cercetările era Pechblenda (U_3O_8), mineral extras din minele de la Iachimov (în Cehoslovacia). Acesta conţine între 0,05—0,20 g radium şi 0,05 mg poloniu la tonă; adesea chiar mai puţin (între 2 şi 5 mg radium la tonă).

Radioactivitatea minereurilor se datoreşte dezintegrării următoarelor elemente $^{238}_{92}U$; $^{235}_{92}Ac-U$ şi $^{232}_{90}Th$. Acestea sînt elemente puternic radioactive, care, prin dezintegrare, conform schemelor din fig. 113, conduc la termenul final $_{82}Pb$ complet inactiv. În aceste figuri liniile diagonale indică transformări prin emisie de particule α, iar cele orizontale transformări prin emisie de particule β. În unele locuri pot fi observate şi ramificaţii. De exemplu: RaC din schema fig. 113, *a* se transformă în proporţie de 99,96%, printr-un proces β în RaC′, iar în proporţie de 0,04% se transformă printr-un proces α, în RaC″.

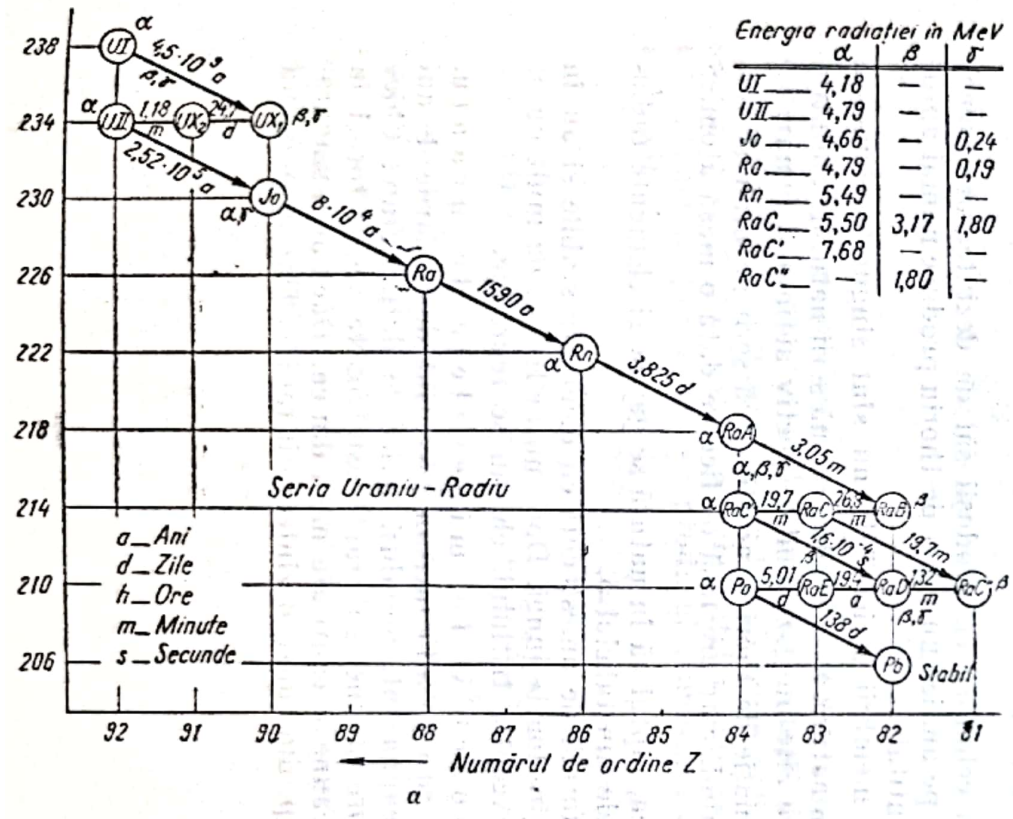
În cadrul seriei $^{235}_{82}U$ este necesar să remarcăm că atunci cînd $^{226}_{88}Ra$ se transformă emiţînd o particulă α, ia naştere un nou element, conform ecuaţiei.

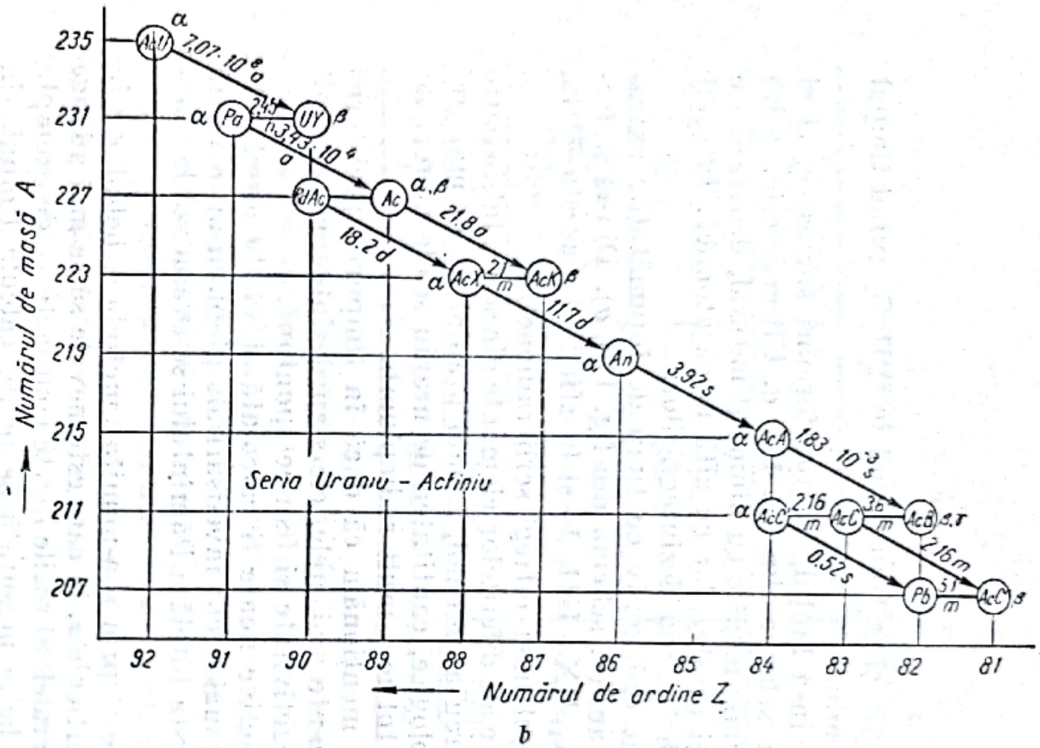
$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{222}_{86}Rn \text{ (Radon)}.$$

Radonul $^{222}_{86}Rn$ este numit şi *emanaţie de radiu*.

Întrucît elementul este gazos, acesta emană adesea în mici cantităţi din rocile (stratele) care acoperă zăcămintele de minereu de uraniu; alteori apare dizolvat în apa de izvor. Aşa se explică radioactivitatea multor ape minerale. Dar, trebuie menţionat că din cauza unui timp de înjumătăţire de numai 3,825 zile, apa păstrată în sticle are efect numai un timp limitat.

Radonul însuşi se transformă apoi emiţînd o particulă α în elementul





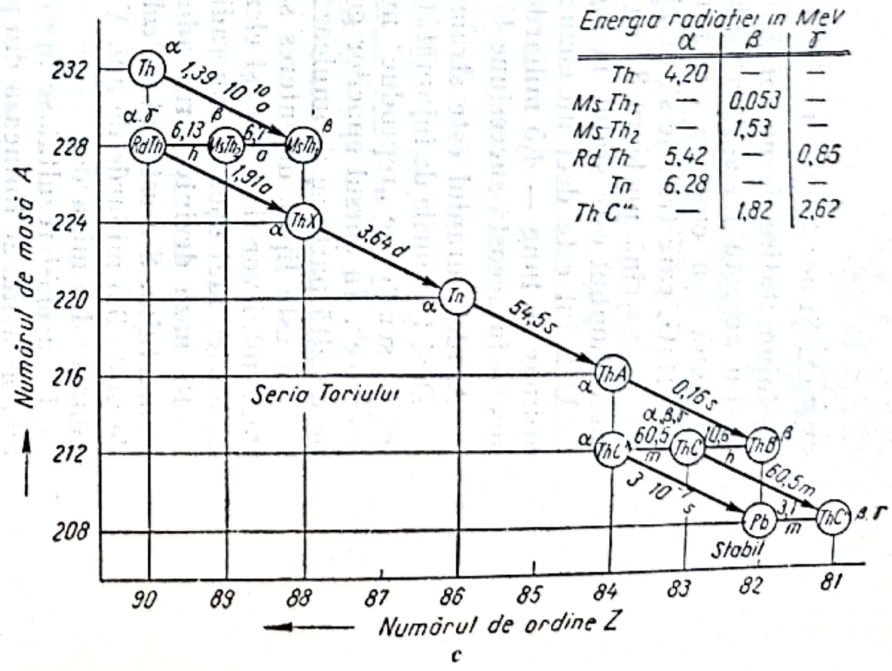


Fig. 113. Dezintegrările radioactive din seria uraniului:
a — seria uraniu-radiu; *b* — uraniu-actiniu; *c* — seria thoriului.

Scanned with OKEN Scanner

$^{218}_{84}$RaA. Şi acest nucleu este α-activ şi se transformă în $^{214}_{82}$RaB, avînd timpul de înjumătăţire de numai 3,05 min.

Cu aceasta nu s-a terminat însă lanţul de transformări succesive, ci el continuă aşa cum se arată în schema din fig. 113, *a*. Ultima verigă a lui este RaG, care trebuie să fie chimic identic cu plumbul natural, deoarece are aceeaşi sarcină nucleară 82 ca şi acesta, dar cu altă masă atomică. Întrucît radioplumbul este stabil, el încheie seria dezintegrărilor.

Uraniul este deci un element radioactiv cu timp de înjumătăţire extraordinar de lung — 4,5 miliarde ani (v. schema din fig. 113, *a*). Din el se formează în această succesiune UX_1, UX_2, UII, Jo şi în sfîrşit din acesta $^{226}_{88}$Ra.

Aşadar, uraniul este strămoşul unei întregi serii radioactive.

Deşi timpurile de înjumătăţire ale diferitelor elemente din serie sînt în parte foarte scurte, se „reproduc" mereu atomi noi, numai uraniul nu se mai „reproduce". În cursul epocilor geologice, cantitatea de uraniu scade mereu, iar pe de altă parte se acumulează tot mai mult radioplumb.

Nu este lipsit de interes să menţionăm că dacă în timpurile preistoriei Pămîntului vor fi existat şi elemente mai grele, ele s-au dezintegrat de mult în nuclee mai uşoare prin radioactivitate şi fisiune spontană.

Pe baza dezintegrării radioactive poate fi calculată şi vîrsta absolută a Pămîntului. S-a estimat că cele mai vechi învelişuri ale globului au o vîrstă de peste 3,5 miliarde de ani. Vîrsta totală a Pămîntului se evaluează la aproximativ 4,5 miliarde.

La acelaşi rezultat se ajunge şi prin aşa-numita „metodă a heliului". În adevăr heliul se formează din particule α, la care este nevoie să se mai adauge numai 2 electroni. Închis în mineralele şi rocile foarte compacte — de exemplu în granite — din cantitatea de heliu măsurată se poate calcula timpul în care acestea s-au format.

Un gram de uraniu, în echilibru cu produşii săi de dezintegrare, generează circa 10^{-7} cm^3 de He pe an, iar un gram de thoriu produce numai aproximativ 1/3 din această cantitate.

După cum s-a arătat, membrii seriei $^{235}_{92}$U nu sînt singurele elemente radioactive care se găsesc în natură. Şi la celelalte două serii naturale amintite deja, $^{235}_{92}$AcU şi $^{232}_{90}$Th, apare cîte un gaz nobil respectiv actinonul (emanaţie de actiniu) şi toronul (emanaţie de thoriu); aceste două serii naturale se termină, ca şi prima, cu plumbul, care are însă de fiecare dată o masă atomică diferită.

Menţionăm, de asemenea, faptul că în natură se găsesc şi elemente radioactive izolate, cum ar fi cele din tabelul 5.

Acestea se găsesc sub formă de amestecuri cu elemente stabile şi au în general timpi de înjumătăţire foarte lungi. Dacă nu ar fi aşa, de mult nu ar mai exista, deoarece, cu excepţia tritiului, ele nu se reproduc.

Echilibrul radioactiv în mineralele de uraniu. Într-un minereu de uraniu care se află într-un zăcămînt de miliarde de ani vechime, se găsesc întotdeauna toţi membrii seriei de dezintegrare. Chiar dacă timpul de înjumătăţire al unei substanţe este foarte scurt, totuşi în zăcămînt se găseşte întotdeauna o cantitate mică din ea. Dacă ar fi singură, ea ar dispărea în scurt timp, din cauza dezintegrării rapide. Dar în prezenţa

Scanned with OKEN Scanner

Dezintegrarea unor elemente radioactive naturale *Tabelul 5*

Izotopul	Modul de dezintegrare	$T_{1/2}$	Abundența, %
$^{40}_{19}K$	$^{40}_{20}Ca+\beta^-$	$1{,}25 \cdot 10^9$ ani	0,012
$^{87}_{37}Rb$	$^{87}_{38}Sr+\beta^-$	$6{,}15 \cdot 10^{10}$ ani	27,2
$^{152}_{62}Sm$	$^{148}_{60}Nd+\alpha$	$\approx 1 \cdot 10^{11}$ ani	27,1
$^{176}_{71}Lu$	$^{176}_{72}Hf+\beta^-$	$\approx 2 \cdot 10^{10}$ ani	2,5
$^{187}_{75}Re$	$^{187}_{76}Os+\beta^-$	$\approx 4 \cdot 10^{12}$ ani	62,93
$^{3}_{1}Th$	$^{3}_{2}He+\beta^-$	$12 \cdot 26$ ani	$<10^{-10}$

substanței-mamă se formează în fiecare moment alți atomi, astfel încît se stabilește cu timpul o anumită stare de echilibru: în fiecare unitate de timp se formează tot atîtea nuclee cîte se dezintegrează în același interval de timp.

Următorul raționament arată în ce raport cantitativ trebuie să se găsească diferitele radioelemente într-un minereu.

Dacă constanta de dezintegrare a substanței generatoare N_1 este λ_1 iar cea a substanței descendente N_2 este λ_2, atunci în fiecare unitate de timp se dezintegrează cantitatea $\lambda_1 N_1$ din substanța generatoare, și cantitatea $\lambda_2 N_2$ din substanța descendentă. Prin urmare avem relația $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$. Însă conform relației $T_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda}$ timpul de înjumătățire este invers proporțional cu constanta de dezintegrare, deci

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{T'_{1/2}}{T''_{1/2}}.$$

Cantitățile de nuclee existente în starea de echilibru radioactiv se găsesc prin urmare reciproc în același raport ca timpii de înjumătățire respectivi.

Cînd se aplică ultima ecuație la substanțe radioactive, trebuie să se țină seama și de masa diferită a substanțelor care se compară. Cantitatea m_1 este atunci proporțională cu produsul numărului de atomi N_1 și masa A_1, așa încît

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{N_1 A_1}{N_2 A_2} = \frac{T''_{1/2} A_1}{T''_{1/2} A_2}$$

deci cantitatea de echilibru este: $m_2 = \frac{m_1 T''_{1/2} A_2}{T''_{1/2} A_2}$.

Aceasta este relația valabilă numai pentru un echilibru durabil, care s-a stabilit de exemplu la minereurile foarte vechi în decurs de milioane de ani. Cu totul altfel se prezintă situația la preparatele radioactive care se extrag, prin separare chimică, din substanțele generatoare respective, sau care se obțin pe cale artificială.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

4. Proprietăţile chimice ale mineralelor (cristalochimie)

În acest capitol se prezintă, pe scurt, relaţiile care există între structura atomică, structura reticulară a cristalelor, proprietăţile fizico-chimice şi geometrice.

Cristalochimia s-a dezvoltat cu descoperirea difracţiei radiaţiilor X la trecerea lor prin cristale (1912). Legile stabilite de cristalochimie stau, în cea mai mare măsură, la baza geochimiei, chimiei contemporane şi în special a mineralogiei, căreia îi furnizează date importante pentru explicarea proprietăţilor mineralelor şi clasificării lor raţionale.

Studiindu-se compoziţia chimică a cristalelor în legătură cu simetria lor s-a ajuns la stabilirea unor legi cu caracter statistic. În marea majoritate a cazurilor s-a observat că cu cît cristalele au o simetrie mai înaltă, cu atît acestora le corespunde o compoziţie chimică mai simplă şi invers, cu cît cristalele prezintă o simetrie mai scăzută cu atît ele au o compoziţie chimică mai complicată. De exemplu elementele chimice cu cea mai simplă constituţie chimică cristalizează în sistemul cubic sau hexagonal (ex. Cu, Ag, Pt), în timp ce compuşii care prezintă o compoziţie chimică mai complexă cristalizează în sisteme cu simetrii inferioare, monoclinic sau triclinic (de exemplu feldspaţii, micele ş.a.). Se întîlnesc însă şi excepţii de la această observaţie; de exemplu sulful, care este un element nativ simplu, prezintă totuşi modificaţie rombică şi monoclinică.

4.1. Raze ionice şi atomice

Cristalochimia modernă operează cu noţiunile de *rază ionică* şi *rază atomică*. În această concepţie ionii şi atomii au o formă sferică*.

Raza atomului (ionului) depinde atît de numărul electronilor cît şi de sarcina nucleului: cu cît sînt mai mulţi electroni cu atît se vor găsi mai multe

* Aceste concepţii reprezintă un mod simplificat de modelare întrucît, de fapt, atomii şi ionii nu au o formă perfect sferică, nu sînt bile rigide.

învelişuri şi cu atît mai departe va fi situat învelişul cel mai extern. Însă cu cît este mai mare sarcina nucleului cu atît acesta atrage mai puternic electronii, reducînd dimensiunile atomului sau ionului.

În comparaţie cu atomii, cationii care şi-au pierdut electronii din învelişul extern au raza mai mică. De exemplu la Mn^{2+} raza este de 0,91 Å, la Mn^{3+} de 0,70 Å, iar la Mn^{4+} de 0,52 Å. Raza anionilor rămîne egală cu a atomului din care a provenit.

Dimensiunile razelor ionilor monoatomici variază în limitele 0,10—2,20 Å, iar razele atomice sînt cuprinse între 0,71 şi 2,74 Å.

4.2. Numărul de coordinare

Numărul de coordinare este numărul maxim al ionilor de semn contrar ce înconjoară un ion dat. El constituie una din caracteristicile importante ale reţelelor cristaline.

Pentru combinaţiile de tipul AX în care A este cationul, iar X — anionul, numărul de coordinare al atomilor X în jurul lui A este egal cu numărul atomilor A în jurul lui X. Astfel, la clorura de sodiu — NaCl (combinaţie de tip AX), fiecare ion de sodiu este înconjurat de şase ioni de clor situaţi în vîrfurile unui octaedru, iar ionii de Cl sînt înconjuraţi de şase ioni de sodiu, situaţi tot în vîrfurile unui octaedru (fig, 117 *a*).

În cazul combinaţiilor de forma AX_2, fiecare particulă A este înconjurată de doi atomi X. În combinaţia A_2X fiecare X este înconjurat de doi atomi A.

S-a constatat că numărul de coordinare variază de obicei între 1 şi 12 (foarte rar 16). Creşterea numărului de coordinare aduce şi o creştere a simetriei construcţiei cristaline.

Micşorarea numărului de coordinare este legată de micşorarea simetriei edificiului cristalin. Practic s-a constatat că reţelele cu numărul de coordinare mediu, cu simetrie medie şi cu raze ionice (atomice) mai mici au stabilitate maximă.

4.3. Tipuri de legături interatomice

Cercetarea cristalelor cu radiaţii X precum şi alte investigaţii de natură structurală au permis să se interpreteze natura forţelor de legătură interatomice.

O contribuţie importantă la interpretarea legăturilor metalice şi reziduale o are mecanica cuantică, care a permis studiul calitativ şi cantitativ al tuturor tipurilor de legături. Astăzi, pe baza tipurilor de legături interatomice, se explică un foarte mare număr de proprietăţi fizice şi chimice ale structurilor.

În adevăr, forţele de legătură dintre particule determină stabilitatea mecanică şi termodinamică a edificiului cristalin. Aceste forţe sînt de natură electrică, mai puţin de natură magnetică şi cu totul neglijabil de natură gravitaţională.

Scanned with OKEN Scanner

De aceeaşi natură ca forţele de valenţă dintre molecule izolate, forţele electrice care intervin în coeziunea cristalului pot fi de tip electrostatic (coulombiene) şi de tip pur cuantic (forţe de schimb). La drept vorbind ambele tipuri de forţe pot fi explicate cu ajutorul teoriei cuantice. Această premisă convine deoarece prezintă avantajul că delimitează domeniul în care sînt valabile raţionamentele clasice de domeniul în care se simte neapărat nevoia de raţionamentele mecanicii ondulatorii.

Avînd în vedere aceste relaţii putem distinge următoarele tipuri de legături în structurile cristaline ale mineralelor: legături ionice (heteropolare sau electrovalente), legături covalente (homeopolare sau atomice), legături metalice şi legături Van der Waals (reziduale sau moleculare).

Legături ionice. Din punct de vedere fizic legăturile ionice sînt cele mai simple legături interatomice. Legătura ionică este strîns legată de valenţa ionică (electrovalenţă)[1].

S-a explicat natura acestei legături plecînd de la teoria lui Bohr şi admiţîndu-se faptul că atomii neutri tind spre o configuraţie stabilă (octoelectronică) devenind ioni (cationi şi anioni) care se atrag unul pe altul cu energie de atracţie în conformitate cu legea lui Coulomb ($-e^2/r$). Pe de altă parte, se admite şi existenţa unor forţe de respingere între învelişurile electronice ale ambilor ioni. Din interacţiunea acestor forţe diferite, se stabileşte un echilibru între ionii cristalului, care conduce la formarea edificiului cristalin ionic, corespunzător energiei potenţiale minime. Un exemplu tipic de legătură ionică se întîlneşte la NaCl (cu numărul de coordinare 6 pentru Na şi 6 pentru Cl), la fluorină (CaF_2) etc.

Legăturile ionice permit să se interpreteze calitativ şi chiar cantitativ multe proprietăţi de ordin mecanic, termic, electric, optic precum şi alte proprietăţi fizice ale cristalelor ionice.

Cristalele cu legături ionice prezintă următoarele proprietăţi:

— rezistenţă mecanică, duritate şi punct de fuziune relativ ridicate;

— au coeficienţi de dilatare termică de obicei foarte scăzuţi;

— nu sînt conductori electrici, deoarece toţi electronii sînt foarte puternic legaţi în ionii individuali. Sînt conductori (ionici) în stare topită;

— sînt în general transparente şi incolore.

Legături covalente (homeopolare). Acestea sînt condiţionate de tendinţa comună a atomilor de a forma o configuraţie stabilă a învelişului extern, însă nu printr-o redistribuire de electroni de la elementul electropozitiv la cel negativ, ca la compuşii ionici, ci printr-o pereche de electroni puşi în comun de doi atomi şi ocupînd două orbitale[2] stabile, cîte unul pentru fiecare atom. Datorită acestei tendinţe la multe molecule covalenţa fiecărui atom este egală cu numărul electronilor nepereche (neasociaţi) din stratul exterior, fiind în acest fel legată de poziţia pe care o ocupă elementul respectiv în sistemul periodic. Pentru alte molecule şi ioni, covalenţa atomilor este mai

---

[1] Valenţa ionică pozitivă reprezintă numărul de electroni slab legaţi, aflaţi în exteriorul unui strat complet din atom, iar valenţa ionică negativă — numărul de electroni necesari pentru a completa configuraţia de gaz nobil.

[2] Electronii care se mişcă în jurul nucleului sînt descrişi în mecanica cuantică de anumite funcţii matematice, numite funcţii de undă. Funcţia de undă pentru un electron se numeşte funcţie de undă orbitală, iar despre electron se spune că ocupă un orbital şi nu o orbită.

Scanned with OKEN Scanner

puţin legată de poziţia elementului în sistemul periodic. Din grupa cristalelor homeopolare fac parte substanţele cristaline care au revoluţionat electronica modernă — semiconductorii.

Mecanica ondulatorie arată că legătura covalentă este foarte asemănătoare celei din molecula de hidrogen. Pentru fiecare legătură covalentă este necesară o pereche de electroni, precum şi două orbitale (cîte unul pentru fiecare atom) cu o formă simetrică sau asimetrică, avînd în acelaşi timp o legătură interatomică mai puternică cu cît norii lor electronici sînt mai mult întrepătrunşi. De exemplu în reţelele de tip C, Si, Ge păturile se contopesc în aşa fel încît fiecare trunchi de atom este înconjurat de opt electroni (fig. 114). Orbitalele lor electronice trebuie înţelese deci ca spaţii în care electronul poate fi găsit în medie cel mai frecvent.

Structurile covalente au legăturile de valenţă dirijate, iar coordinarea este în funcţie de valenţă (1, 2, 3, 4).

Reţelele cristaline cu astfel de legături ale atomilor sînt foarte rezistente (cristalele sînt adesea foarte dure).

Cel mai simplu exemplu de legătură covalentă se întîlneşte la carbonul pur — diamant (fig. 114), care este şi cel mai dur mineral cunoscut.

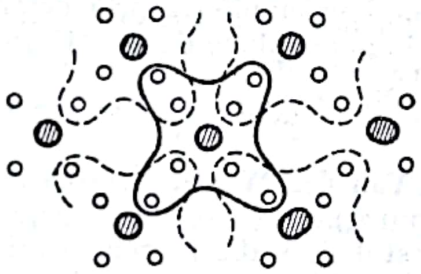


Fig. 114. Aranjamentul desfăşurat în plan marcînd întrepătrunderea păturilor electronice la C, Si, Ge.

Proprietăţile mecanice ale cristalelor cu legături covalente sînt foart. apropiate de acelea ale cristalelor ionice, prezentînd totuşi, unele diferenţe în sensul că punctele lor de fuziune şi durităţile pot să varieze în limite largie De exemplu, blenda are o duritate mică şi rezistă mai puţin la încălzire, în timp ce diamantul se topeşte la o temperatură de peste 3 000°C.

Compuşii cu astfel de legături nu sînt buni conducători electrici nici în stare solidă, nici în stare topită.

Din punct de vedere optic, legătura făcîndu-se printr-un cuplu de doi electroni vecini, forţele care unesc aceşti electroni sînt foarte variabile. La diamant, de exemplu, ele sînt foarte puternice şi electronii nu contribuie la absorbţie decît în banda ultravioletă, pe cînd la blendă sau la siliciu forţele nefiind prea mari se observă o absorbţie chiar în spectrul vizibil, corpurile prezentîndu-se astfel colorate sau opace.

În general mineralele cu aceste tipuri de legături au un indice de refracţie mare şi o strălucire caracteristică.

Legături metalice. Acestea sînt caracteristice pentru metale, pentru unele sulfuri, arseniuri şi alte combinaţii. În concepţiile actuale, se consideră că metalele sînt substanţe în care, de obicei, electronii externi sînt slab legaţi, se mişcă liberi şi aparţin întregii reţele, formînd astfel un „sistem electronic" în interiorul scheletului atomic încărcat pozitiv.

Propriu-zis este vorba de nivele de energie exterioare ale atomilor, care se contopesc în benzi de energie. Atunci cînd se exercită o tensiune electrică sau are loc o ridicare a temperaturii, electronii trec în nivele superioare, adică în benzi de energie înaltă, unde se asociază în sistemul electronic comun întregii rețele. În felul acesta se formează o structură atomică compactă, cu simetrie cubică sau hexagonală și cu numere de coordinare înalte (12), ce posedă proprietăți caracteristice metalelor.

Legăturile metalice se exercită între atomi identici, de exemplu în cazul metalelor, sau între atomi cu unele caractere chimice analoage, de exemplu în cazul aliajelor.

Prezența electronilor liberi imprimă structurilor metalice conductibilitatea caracteristică, electrică și termică, precum și puterea mare de reflexie și opacitate.

Proprietățile mecanice ale mineralelor cu legături metalice apar mult mai variabile. Dacă ne referim la duritate, se deosebesc pe de o parte metale extrem de moi (alcaline), iar pe de altă parte metale foarte dure (cromul și wolframul).

Proprietatea mecanică remarcabilă a structurilor metalice este maleabilitatea, respectiv ductilitatea. Această proprietate este în strînsă legătură cu structura, și se manifestă prin deformarea cu lunecare de plane în masa cristalului, și anume plane de atomi sub formă de pachete se deplasează unele față de altele.

Din punct de vedere termic se constată că punctele de fuziune sînt foarte variabile.

Legături Van der Waals. Acestea sînt legături considerate ca forțe reziduale corespunzînd forțelor de atracție dintre atomii și ionii întregului solid; sînt însă destul de slabe în comparație cu cele de care s-a vorbit anterior, datorită fie dipolilor permanenți în molecula respectivă, fie dipolilor induși, sau în sfîrșit apariției unor forțe disperse care pot fi explicate cu ajutorul teoriei cuantice. Efectul lor este complet mascat în structurile în care ele se află alături de celelalte tipuri de legături. Prezența lor are o importanță minoră asupra proprietăților solidului, dar intervin totuși în explicarea unor anumite proprietăți la cristale.

Corpurile cu legături Van der Waals se caracterizează prin puncte de fuziune și durități scăzute, compresibilitate ridicată, coeficient de dilatare termică apreciabil. Mineralele cu astfel de legături au capacitatea de a trece prin încălzire direct din starea solidă în starea de vapori, avînd o joasă temperatură de sublimare.

Trebuie să reținem însă faptul că tipurile de legături de care s-a discutat pînă aici nu pot fi net separate. Ele coexistă adesea; în natură întîlnindu-se serii de tranziții, adică cristale cu diferite tipuri de legături, concomitente între componenții rețelei cristaline.

4.4. Fenomene de polarizare în rețelele cristaline

Moleculele pot fi formate din ioni sau atomi. Cînd sînt formate din ioni, centrul de greutate al sarcinilor pozitive nu coincide cu cel al sarcinilor negative. În acest caz moleculele sînt *dipolare* (au doi poli). Aceste molecule, puse într-un

Scanned with OKEN Scanner

cîmp electric, se orientează cu polul pozitiv în sensul cîmpului, iar cu cel negativ în sens contrar. Ca urmare, centrele de acţiune ale sarcinilor pozitive şi negative nu vor coincide.

Se spune că moleculele sînt *polare*, iar substanţa s-a polarizat căpătînd proprietăţi de dipol. Gradul acestei polarizări se poate exprima printr-un vector de polarizare sau prin momentul de dipol: produsul dintre sarcina electrică e şi distanţa d dintre sarcini. Cel mai simplu caz este acela al unei molecule formate din doi ioni monovalenţi la care momentul de dipol $p = e\,d$. Momentul de dipol este o mărime caracteristică unui sistem de două sarcini electrice sau magnetice, care acţionează simultan, fără să se confunde una cu alta. Momentul este nul cînd centrele celor două sarcini coincid.

În reţelele cristaline se pot produce influenţe electrice foarte puternice, care pot avea consecinţe asupra însuşi învelişului electronic al atomilor. În structurile mai complicate, atomii sau ionii se influenţează unii pe alţii sub acţiunea forţelor electrice reciproce. Aceste influenţe pot fi atît de mari încît pot reduce dimensiunea razelor atomice sau ionice. În cazul micşorării razei, rezistenţa reţelei creşte şi din această cauză unele proprietăţi fizice pot fi modificate, de exemplu se poate reduce solubilitatea substanţei. În acelaşi timp micşorarea razei poate duce uneori la formarea anionilor complecşi, sau la micşorarea numărului de coordinare. Datorită acestui ultim fapt pot să se modifice chiar caracterele construcţiei cristaline şi anume se poate provoca o trecere de exemplu a legăturilor ionice în legături atomice sau metalice, sau pot avea loc chiar alte consecinţe de ordin fizic sau chimic.

4.5. Structurile cristaline şi factorii care le condiţionează

Din studiul roentgenografic al mineralelor cristalizate a reieşit faptul că acestea au o distribuţie regulată a atomilor sau ionilor şi mai rar a moleculelor în reţea.

Dintre factorii care condiţionează aspectul structural al reţelei cristaline menţionăm: factorii de natură geometrică şi factorii legaţi de fenomenul de polarizare.

Factorii de natură geometrică. În cadrul elementului geometric care condiţionează structura cristalină s-a simţit nevoia să se imagineze că fiecare particulă componentă a reţelei (atom sau ion) are formă sferică, cu o anumită rază atomică sau ionică şi mai ales cu un anumit cîmp de acţiune.

În felul acesta structura cristalului apare ca o totalitate de atomi sau ioni de formă sferică, aranjaţi într-un edificiu cristalin cu particule structurale similare. Numărul particulelor şi modul lor de aranjare în reţea se reduce astfel la nişte construcţii cu raporturi geometrice bine definite, încît pînă la urmă aranjarea particulelor în edificiul cristalin devine o problemă pur geometrică.

Pentru simplitate s-a imaginat că în reţelele cristaline spaţiul este în întregime umplut cu „bile sferice", care în primă aproximaţie se consideră ca incompresibile şi perfect rigide, iar în a doua aproximaţie bilele apar compresibile. Raporturile geometrice vor fi, prin urmare, acelea care vor determina modul de coordinare a reţelelor. Sub aceste aspecte pot fi privite mai întîi

Scanned with OKEN Scanner

structurile compacte, constituite din particule chimic identice, nedeformabile, sau din particule chimic diferite, însă toate de aceleaşi dimensiuni, apoi structurile constituite cel puţin din două feluri de particule rigide şi cu dimensiuni diferite, adică structurile substanţelor compuse.

În cadrul structurilor compacte pot fi întîlnite reţele cu structură cubică compactă şi reţele cu structură hexagonală compactă.

În aceste structuri compacte, caracteristic apare faptul că fiecare particulă sferică din structura poliedrului cristalin se atinge cu 12 particule învecinate, deci are numărul de coordinaţie 12 şi posedă structural paralelipipede cubice de tip *F* şi hexagonale de tip *C*. Alte structuri posedă o aşezare mai puţin compactă; se întîlnesc la edificii cristaline cu coordinaţia 8 şi sînt constituite din paralelipipede cubice de tip *I* sau hexagonale simple.

Structurile constituite cel puţin din două feluri de particule rigide cu dimensiuni diferite apar la cristalele substanţelor compuse. Acestea pot fi imaginate, de asemenea, ca structuri cu aranjări compacte de bile, însă în aşa fel aşezate încît atomilor de diferite tipuri să le corespundă bile de dimensiuni diferite. Datorită faptului că aşezările pot fi formate dintr-un număr diferit de strate şi că există diverse posibilităţi de umplere a golurilor cu bile mici, pot exista foarte multe varietăţi de structuri cristaline. De exemplu, compuşii ionici de tipul AX, în care raportul $\frac{A\text{ (cationi)}}{X\text{ (anioni)}}=\frac{1}{1}$, pot prezenta mai multe feluri de aşezări compacte în spaţiu ale sferelor de diferite mărimi, însă în funcţie de raportul:

$$\frac{R_c}{R_a}=\frac{\text{Raza cationului}}{\text{Raza anionului}}.$$

În adevăr, dacă presupunem că un cation de rază R_c este înconjurat de trei anioni de rază R_a, în aşa fel încît toate particulele sînt în contact, atunci

$$\frac{R_c}{R_a}=0{,}155 \text{ (limita inferioară).}$$

Aceasta corespunde cu aşezarea echilateral-triunghiulară din fig. 115, în care sferele mari devin tangente chiar la mijlocul laturilor triunghiului, posedînd coordinaţia 1 : 3.

Raportul $\frac{R_c}{R_a}=0{,}155$ se poate deduce uşor (fig. 115) din relaţiile*:

$$BC=BD=DC=2R_a;$$

$$BE=CE=DE=R_c+R_a;$$

$$R_c+R_a=\frac{2}{3}R_a\sqrt{3};$$

$$R_c=\frac{2}{3}R_a\sqrt{3}-R_a;$$

$$\frac{R_c}{R_a}=\frac{2}{3}\sqrt{3}-1=0{,}155.$$

* Calcularea relaţiilor menţionate pentru cazurile de coordinaţie 1/4, 1/6 şi 1/8 la compuşi de tip AX care urmează se poate face uşor avînd în vedere respectiv geometria figurilor 116, 117, 118.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă raza cationului creşte (fig. 116), adică $\frac{R_c}{R_a} = \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1 = 0{,}225$ (limita inferioară), atunci se pot grupa patru anioni care vin în atingere încît anionii se găsesc în colţurile unui tetraedru, iar în centru se găseşte cationul cu număr de coordinare 4.

Cînd raportul $R_c/R_a = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$ (limita inferioară) (fig. 117), atunci se pot asocia şase anioni în contact cu un cation: patru în acelaşi plan, unul deasupra şi altul dedesubtul planului ce conţine pe cei patru anioni. Structura este octaedrică, cu număr de coordinare 6.

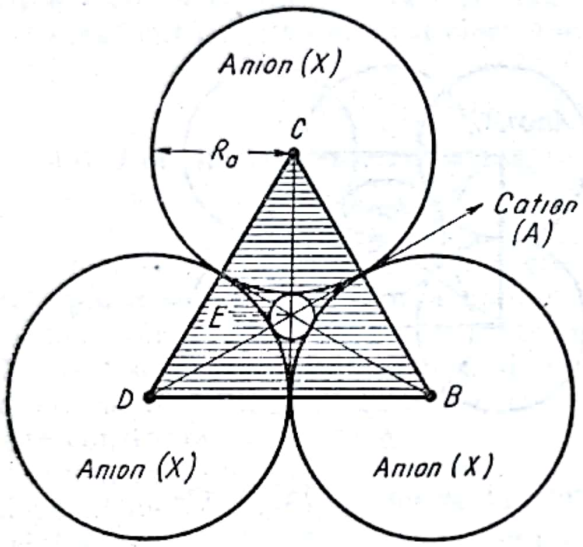


Fig. 115. Calculul raportului $\frac{R_c}{R_a}$ la compuşii de tip AX în coordonarea 1/3.

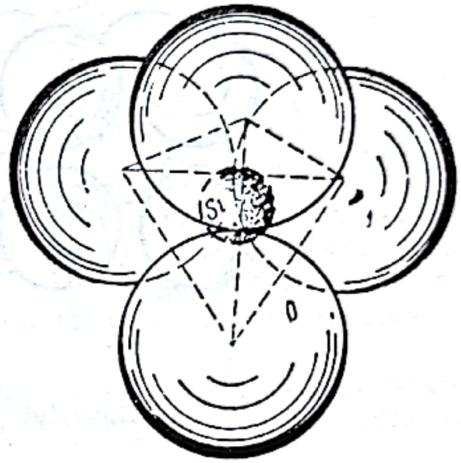
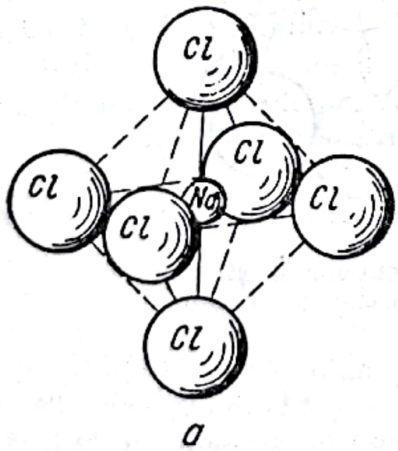
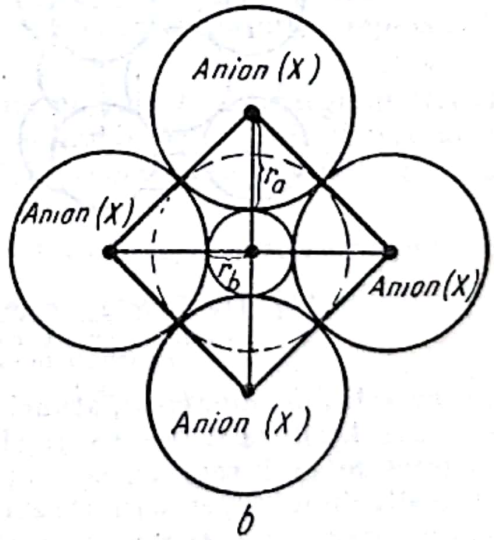


Fig. 116. Raportul $\frac{R_c}{R_a}$ la compuşii de tip AX în coordinarea 1/4.



a



b

Fig. 117. Raportul $\frac{R_c}{R_a}$ la compuşii de tip AX în coordinarea 1/6: *a* — în spaţiu; *b* — în plan.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd raportul $R_c/R_a = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$ (limita inferioară) (fig. 118) anionii se aşază la colţurile unui cub în interiorul căruia se plasează cationul cu care vin anionii în contact, numărul de coordinare fiind astfel 8 şi constituind paralelipipedul elementar cubic tip *I*.

În cazul cînd razele ionilor devin egale, apar structurile compacte cubică şi hexagonală, proprii metalelor şi aliajelor (fig. 119, *a*, *b*).

În acelaşi mod pot fi considerate raporturile razelor şi pentru structurile de tip AX_2, ABX_3 etc. cît şi pentru structurile compuşilor mai complecşi.

Trebuie menţionat însă că în toate cazurile citate, raportul R_c/R_a a fost calculat pentru limita inferioară.

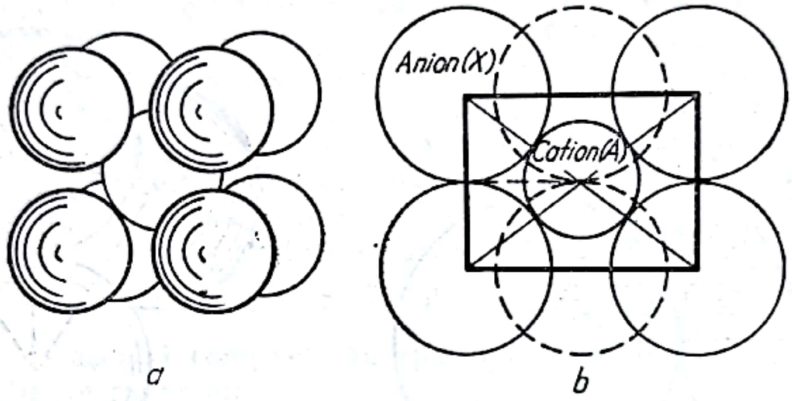


Fig. 118. Raportul $\frac{R_c}{R_a}$ la compuşii de tip *AX* în coordinarea 1/8:
a — în spaţiu; *b* — în plan.

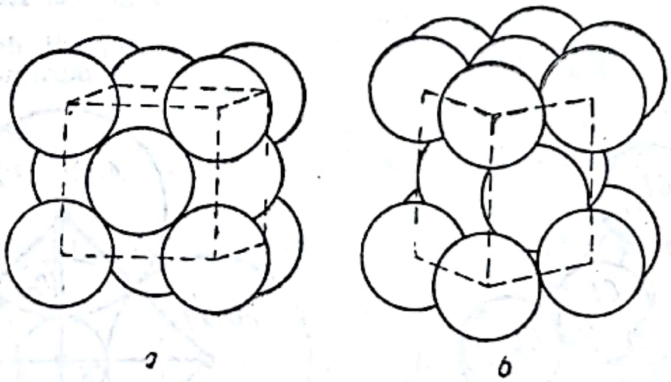


Fig. 119. Razele egale ale particulelor *A* şi *X*:
a — cazul structurii cubice compacte; *b* — cazul structurii hexagonale compacte.

Dacă razele anionilor cresc, atunci cationii şi anionii nu mai vin în atingere. În acest caz, legătura slăbeşte şi reţelele nu mai sînt stabile.

Se înţelege deci uşor că stabilitatea structurii cristaline este asigurată pînă la o altă limită superioară. De exemplu, pentru cazul: cation=1 la anion=3 limita superioară este egală cu 0,225. La această limită şi coordinarea se schimbă, trecînd de la coordinarea triunghiulară la coordinarea tetraedrică a cărei limită inferioară este de data aceasta 0,225.

Scanned with OKEN Scanner

Factori legaţi de fenomenul polarizării. În acest caz raporturile geometrice nu mai pot subzista, deoarece polarizarea face să scadă numărul de coordinare şi distanţele interatomice, deci să se modifice simetria edificiului cristalin. Polarizarea puternică a cationilor în cîmpul anionilor şi reciproc poate duce chiar la deformări considerabile, în care de exemplu cationul poate pătrunde adînc în învelişul electronic al anionului, în sensul că se poate ajunge (datorită acestui fenomen) la tipuri de structuri ionice stratificate. O polarizare şi mai puternică poate duce chiar la reţele de tip molecular cu număr de coordinare mic. Trebuie să menţionăm că anionii sînt mai polarizabili decît cationii, fiindcă au un volum mai mare şi fiindcă în anioni sarcina pozitivă a nucleului este mai mică decît numărul electronilor, aşa că aceştia sînt legaţi mai slab.

4.6. Energia reţelelor cristaline

Cunoaşterea energiei reţelelor cristaline ale diferitelor combinaţii naturale poate servi la elucidarea unor procese geochimice, cum sînt distribuţia elementelor în diferite faze, concentrarea şi diseminarea lor în scoarţa terestră. În acest scop, s-au elaborat formule de calcul în care, în general, intră sarcina electrică, distanţa dintre nuclee, raze ionice, număr de unităţi structurale şi alte constante.

Dăm ca exemplu o formulă simplă, care operează la interacţiunea dintre doi ioni de sarcină opusă. În acest caz energia potenţială (E_p) este dată de relaţia

$$E_p = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{be^2}{r^n}.$$

Primul termen din membrul drept reprezintă energia potenţială datorită atracţiei dintre ioni, iar al doilea termen energia datorită repulsiei dintre norii electronici ai ionilor.

Se înţelege că dacă vrem să calculăm energia U a întregului cristal, trebuie să luăm în considerare toate interacţiunile de atracţie şi respingere din reţea, adică atît acţiunile dintre ionii învecinaţi cît şi dintre cei mai îndepărtaţi.

Astfel, pentru un mol de cristal ionic putem da o relaţie de tipul:

$$U = -\frac{A \Sigma e^2 Z_1 Z_2}{r} + \frac{Be^2}{r^n}$$

în care A este constanta lui Madelung care depinde de structura cristalului, iar B se calculează din această relaţie.

De menţionat că valoarea energiei de reţea mai poate fi calculată şi pe cale directă sau indirectă cu ajutorul unui ciclu conceput de Haber-Born. Aceştia pornesc de la un metal alcalin şi de la un halogen în stare liberă, de exemplu de la sodiu metalic şi de la clorul gazos. Cu această ocazie se pot obţine în principiu cristale de NaCl pe cele două căi schematizate în fig. 120.

Scanned with OKEN Scanner

De energia rețelei cristaline depind multe proprietăți fizice ale cristalelor, ca de exemplu: dizolvarea, volatilizarea, temperatura de topire și, într-o oarecare măsură, duritatea sau alte proprietăți.

Mărimea energiei rețelei cristaline depinde și de forțele de interacțiune dintre particulele constituente ale cristalului. În concluzie energia molară a

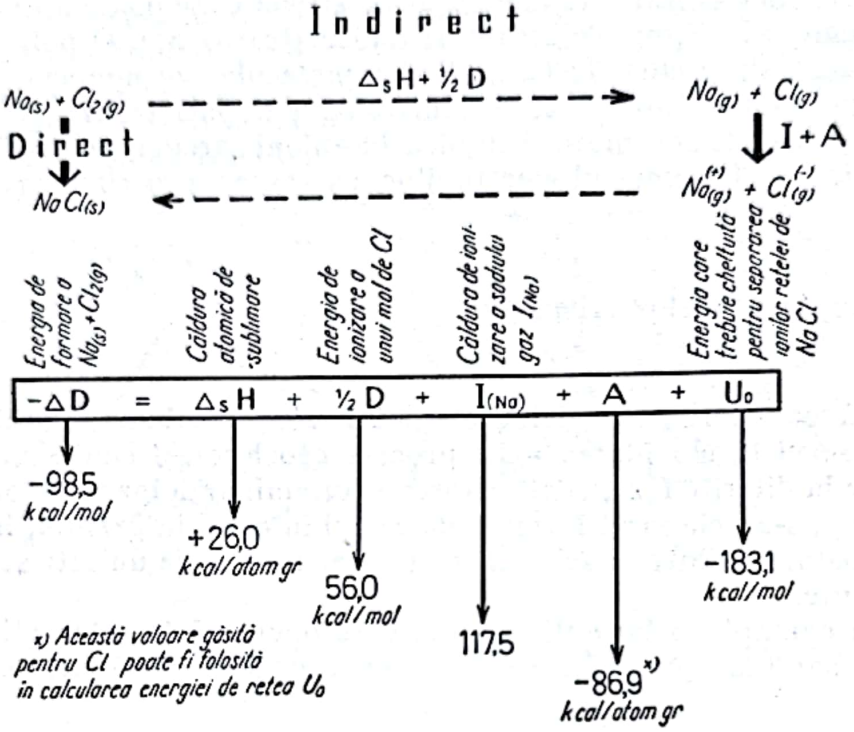


Fig. 120. Ciclul Haber-Born.

rețelei cristaline este energia care se degajă la formarea unei molecule-gram de cristal din ionii gazoși liberi.

Evident că la descompunerea cristalului în ioni liberi gazoși, tot aceeași cantitate de energie trebuie să fie consumată.

4.7. Clasificarea rețelelor cristaline

La baza clasificării rețelelor cristaline stau două criterii: compoziția chimică a structurii (rețelei) și tipul de legătură predominant dintre particulele constitutive ale rețelei cristaline.

Clasificarea rețelelor după *compoziția chimică* începe cu structurile elementelor simple se continuă cu structurile compușilor de tip binar și, mai departe, de tip din ce în ce mai complex. În această clasificare, pentru notarea tipurilor structurale se folosesc literele mari ale alfabetului. Tipurile se împart apoi în clase.

Cea mai importantă clasificare a rețelelor cristaline are la bază însă *tipul de legătură predominant* între particulele și unitățile structurale constitutive ale rețelei:

Scanned with OKEN Scanner

A. Reţelele ionice, care sînt cele mai frecvente în domeniul mineral. La acest tip de reţele raportul $\frac{z}{n}$ (în care z este valenţa, iar n este numărul de atomi coordinaţi în jurul cationului) arată gradul de tărie al legăturii. Aceste reţele înglobează:

a. Reţele isodesmice (desmos=legătură), în care $\frac{z}{n} < \frac{1}{2}$, caracterizate prin structuri tipice de coordinare. În aceste reţele se întîlnesc mai multe tipuri de combinaţii:

— Combinaţii de tip AX, în care raportul R_c/R_a poate avea valorile:
0,155 coordinare 1/3 (de exemplu azotura de bor).
0,225 coordinare 1/4 (de exemplu: blenda şi wurtzitul, care sînt considerate şi ca structuri adamantine polarizabile, tinzînd către structuri homeopolare);
0,414 coordinare 1/6 (de exemplu: clorura de sodiu);
0,732 coordinare 1/8 (de exemplu: clorura de cesiu).

— Combinaţii de tip AX_2 în care R_c/R_a=0,22—1,37, cu numărul de coordinare al cationului de 2 ori mai mare decît al anionului.

Exemple: rutilul — TiO_2, cristobalitul — SiO_2, tipul ionic stratificat de clorură sau iodură de cadmiu şi MoS_2.

— Combinaţii de tip A_2X_3 în care R_c/R_a=0,42—0,52. Exemplu corindonul — Al_2O_3.

— Combinaţii de tip ABX_3. Exemple ilmenitul — $FeTiO_3$, perowskitul — $CaTiO_3$ ş.a.

b. Reţele anisodesmice, în care $\frac{z}{n} > \frac{1}{2}$, caracterizate mai ales prin prezenţa radicalilor stabili (CO_3, SO_4 etc.) Aceste reţele cuprind:

— Structuri ale unor peroxizi ca de exemplu: SrO_2, BaO_2.
— Structuri cu radicali de forma BX_3 (calcitul şi aragonitul).
— Structuri cu radicali de forma BX_4 (anhidritul).
— Structuri cu radicali de forma BX_6 (exemplu K_2PtCl_6).

c. Reţele mesodesmice, în care $\frac{z}{n} = \frac{1}{2}$, caracterizate prin poziţia intermediară între reţelele isodesmice şi anisodesmice. Numărul de coordinare este egal cu valenţa cationului. Aceste reţele cuprind:

— Structurile boraţilor, care înglobează: grupe de BO_3 izolate, plane (cum ar fi ortoboraţi); grupe de B_3O_6 ciclice (metaboraţi); grupe de BO_2 — în lanţuri infinite.

— Structurile silicaţilor, în care raportul R_c/R_a determină coordinarea tetraedrică. Aceste structuri înglobează: 1) unităţi tetraedrice de SiO_4 independente, numiţi silicaţi insulari sau *nesosilicaţi* (de exemplu: olivina şi granaţii) în care unităţile de SiO_4 se leagă în reţea prin cationi; 2) grupe finite de tetraedri de SiO_4, numite *sorosilicaţi*, asamblaţi în grupe de cîte 2 tetraedri (de exemplu: hemimorfit) sau în grupe inelare independente de trei, patru sau şase tetraedri de SiO_4 anumite *ciclosilicaţi* (de exemplu: wollastonit, apofilit, beril etc.); 3) lanţuri infinite de tetraedri de SiO_4 numite *inosilicaţi*, grupaţi în lanţuri simple infinite (de exemplu: piroxenii) şi în lanţuri duble (benzi)

Scanned with OKEN Scanner

infinite (de exemplu: amfibolii); 4) straturi infinite de tetraedri de SiO_2 numite *filosilicaţi* (de exemplu mica, caolinul, talcul, cloritele etc.); 5) reţele tridimensionale de tetraedri de SiO_4 numite *tectosilicaţi* (de exemplu: feldspaţi, feldspatoizi, zeoliţi, cuarţ cristobalit etc.).

d. Combinaţiile hidrogenului, de exemplu: gheaţa, care are structură hexagonală (de notat că moleculele de H_2O au aşezare tetraedrică comparabilă cu a ionilor de siliciu în modificaţie β-tridimitului).

B. Reţelele homeopolare, analoage reţelelor ionice coordinative. Acestea aparţin elementelor din grupele 4—7 nemetalice ale sistemului periodic şi în special carbonului. Se disting în cadrul acestora: structuri adamantine (diamantul, blenda) şi structuri homeopolare-metalice (galena, pirita etc.).

C. Reţelele metalice, care aparţin elementelor metalice formînd: 1) reţele cubice compacte de tipul *F* (cub centrat pe feţe) întîlnite la elementele: Cu, Au, Ag etc.; 2) reţele cubice compacte de tipul *I* (cub centrat intern), întîlnite la: Li, Na, K, Rb, Cs etc. 3) reţele hexagonale compacte de tip *C* cu feţele de bază centrate, avînd în interior celulă trigonală, întîlnite la: Be, Mg, Ti, Cr etc.; 4) reţele cubice sau hexagonale, mai mult sau mai puţin deformate, întîlnite la elementele semimetalice: As, Bi, Sb (aflate foarte rar în stare nativă).

D. Reţele moleculare heterodesmice. Se întîlnesc des la combinaţiile organice posedînd în general legături homeopolare între atomii moleculei şi legături Van de Waals între molecule; se întîlnesc însă şi la unele substanţe minerale (C, S, Sb_2O_3).

În legătură cu natura coeziunilor, se stabilesc în cristale anumite conductibilităţi electrice, sub influenţa electronilor sau a ionilor (conductori electronici, semiconductori electronici, conductori ionici, „conductori micşti"); alte cristale se comportă ca izolatori, practic fără nici o conductivitate (fig. 121). Conductivitatea cea mai mare o prezintă metalele, al căror număr de electroni purtători de sarcină negativă se cifrează la cca $10^{23}/cm^3$ şi care înconjoară scheletul pozitiv al atomilor, fără ea ei să aparţină unor anumiţi atomi (P. Drude 1900, H. A. Lorentz, 1916).

Semiconductorii posedă un număr de electroni liberi cuprins între 10^{13} şi $10^{18}/cm^3$. Ei au totuşi o mobilitate remarcabilă, de 10 pînă la 1 000 ori faţă de primii. În timp ce la metale electronii aparţin spontan întregii reţele, la semiconductori este necesar să se formeze punţi electronice (legături homeopolare), mai cu seamă sub influenţa unor acţiuni termice sau luminoase. La izolatori, electronii sînt foarte puternic legaţi de atomi, ceea ce determină starea de neconductivitate. În fig. 121 sînt reprezentate schematic domeniile de conductivitate a unor substanţe în funcţie de tipurile de legătură cît şi conductivităţile specifice (între 10^{-20}—10^{20}) în $ohmi^{-1}\ cm^{-1}$.

4.8. Izomorfism-izotipie

Această proprietate este deosebit de importantă în cunoaşterea şi explicarea cauzelor care dau naştere la numeroase asocieri de elemente în scoarţa terestră. În anul 1819 Mitscherlich a arătat că săruri diferite, dar cu compo-

Scanned with OKEN Scanner

ziția chimică analoagă, pot forma cristale cu forme identice, cum ar fi $KH_2 \cdot AsO_4$ (arseniatul acid de potasiu) și $KH_2 \cdot PO_4$ (fosfatul acid de potasiu). Fenomenul a fost numit *izomorfism*.

Dacă formele cristalografice sînt analoage se spune că acestea sînt *homeomorfe*. Noțiunea are un sens mai larg. Ar fi cu alte cuvinte un izomorfism general.

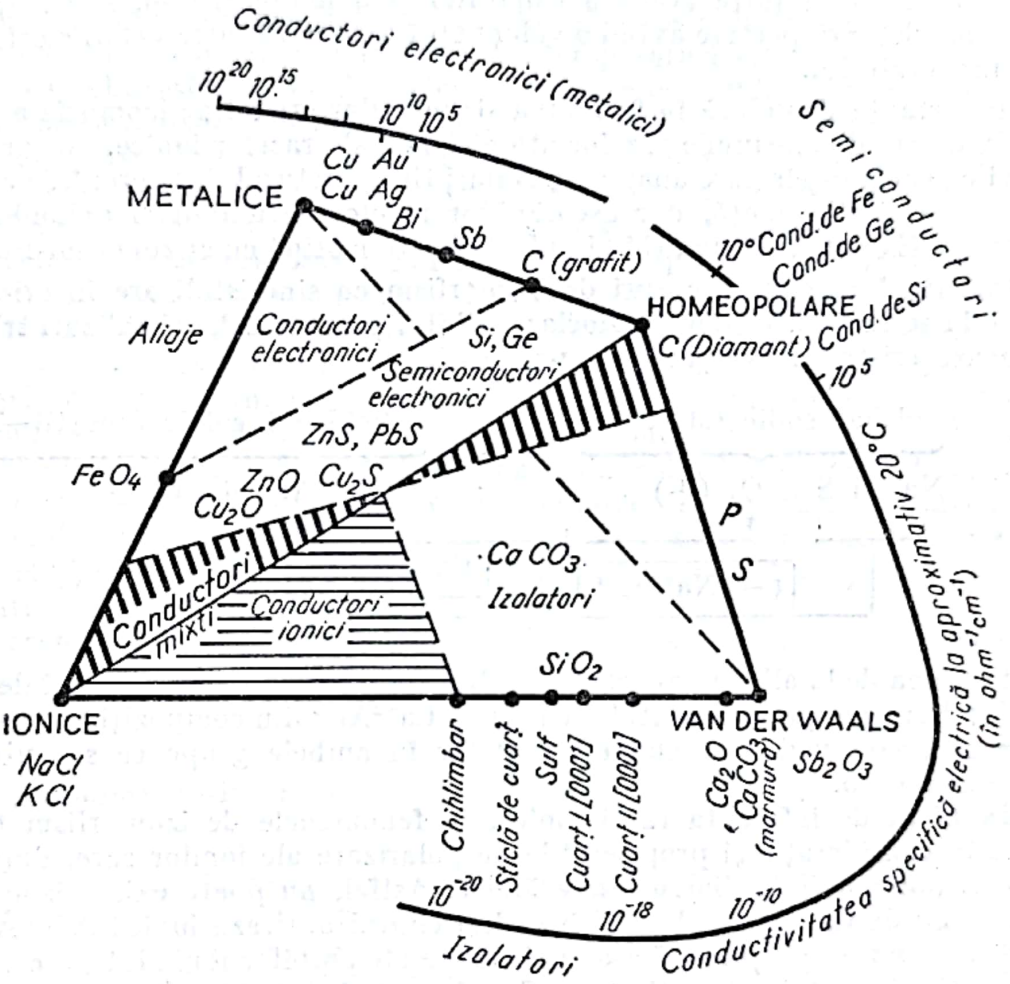


Fig. 121. Conductivitatea electrică la tipurile de structuri cristaline.

Astăzi izomorfismul cu toate implicațiile sale este o noțiune cu mult mai complexă și se bazează pe legătura care există între structură, compoziție chimică și proprietățile fizice ale cristalelor.

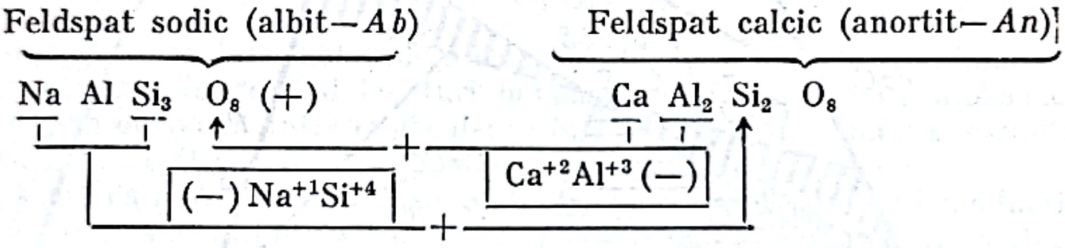
Dar limitele izomorfismului pot fi întrecute de ceea ce se numește *morfotropism*. Fenomenul se observă la toate seriile de cristale izomorfe, în apropierea limitelor posibile de substituire a particulelor constitutive. Adică acolo unde încetează stabilitatea unei serii izomorfe începe domeniul de existență al altei serii izomorfe, de exemplu dimorfismul carbonatului de calciu (seria carbonaților romboedrici și seria carbonaților ortorombici).

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu tipic de izomorfism îl constituie seria carbonaţilor romboedrici, calcit ($CaCO_3$), magnezit ($MgCO_3$), rodocrozit ($MnCO_3$), smithsonit ($ZnCO_3$), siderit ($FeCO_3$). Toţi carbonaţii acestei serii cristalizează în sistemul trigonal (romboedric) şi clivează deosebit de bine după faţa de romboedru $(10\bar{1}1)$. Unghiul planelor de clivaj la toţi carbonaţii izomorfi este aproape acelaşi. În aceeaşi serie intră şi dolomitul — $CaMg[CO_3]_2$, carbonat cu compoziţie intermediară între aceea a calcitului şi a magnezitului, şi cu unghiul dintre muchiile respective avînd o valoare intermediară între valorile calcitului şi a magnezitului.

Importanţă deosebită în formarea structurilor cristaline izomorfe are însă relaţia dintre dimensiunile razelor atomice sau ale razelor ionice. Se consideră astăzi că substanţele care aparţin aceluiaşi tip structural, indiferent de compoziţia chimică şi valenţă, dar asemănător razelor cationilor şi anionilor sînt „izotipe". Exemplu olivina $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ este izotipă cu crizoberilul-$BeAl_2O_4$.

În natură se cunosc cazuri de izomorfism cu sincristalizare în orice proporţie la seria feldspaţilor plagioclazi: albitul şi anortitul, cristalizaţi triclinic, formează cristale mixte în orice proporţii.



Trecerea de la albit la anortit se realizează prin substituţia grupei de atomi $Na^{+1}Si^{+4}$ din compoziţia albitului cu grupa $Ca^{+2}Al^{+3}$ din compoziţia anortitului, unde se poate vedea că suma valenţelor în ambele grupe ce se substituie este egală cu 5.

În afară de influenţa razei ionice, în fenomenele de izomorfism trebuie luate în consideraţie şi proprietăţile de polarizare ale ionilor care, după cum se ştie, pot modifica dimensiunile ionice. Astfel, nu poate exista izomorfism între ionii de Cu monovalent şi Na, deşi cuprul are raza ionică 0,96 Å şi Na 0,98 Å, deoarece proprietăţile de polarizare ale ambilor ioni sînt prea diferite.

În afară de aşa-numitul *izomorfism izovalent*, bazat pe înrudirea chimică dintre elemente după coloanele verticale ale sistemului periodic, sau pe radicalii de aceeaşi valenţă, sau cum mai sînt şi altele la carbonaţi sau silicaţi, se cunosc cazuri de substituţie izomorfă între elemente cu valenţe diferite. În astfel de cazuri substituţia se face în aşa fel încît suma valenţelor pozitive să fie egală cu suma valenţelor negative.

Cantitativ substituţia izomorfă a ionilor poate fi foarte variată; astfel se cunosc cazuri cînd un element are o situaţie primordială în reţea, iar altul, bineînţeles cu raza ionică apropiată, apare subordonat acestuia ca şi cînd el s-ar ascunde în reţeaua elementului principal. Asemenea cazuri poartă numele de *endocriptism* (exemple: germaniul ascuns în reţeaua silicaţilor, indiul ascuns în reţeaua blendei).

Exemple de izomorfism sînt numeroase în natură.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește cauzele care conduc la fenomenul izomorfiei, se crede că temperatura și presiunea joacă un rol principal în determinarea gradului de izomorfism. Efectul acestor factori asupra ionilor se face simțit atît prin mărirea razei ionice cît și prin mărirea puterii de polarizare. În special, temperatura este factorul care ușurează în mare măsură polarizarea particulelor. S-a arătat astfel că clorurile de sodiu și de potasiu sînt izomorfe la temperaturi ridicate. În condiții de temperatură scăzută acestea nu dau naștere amestecurilor izomorfe. De asemenea, feldspații sodici și potasici la temperaturi ridicate se pot înlocui într-o oarecare măsură. La temperaturi scăzute, se produce un dezamestec al acestora, avînd ca efect o separare de șuvițe și plaje de feldspat sodic în masa feldspatului potasic, adică ceea ce se numește *pertit*. Cînd fenomenul este invers, adică atunci cînd feldspatul potasic formează șuvițe sau plaje în masa feldspatului sodic, avem de-a face cu *antipertit*.

Trebuie să adăugăm în sfîrșit că cel mai sigur criteriu al izomorfismului este formarea de cristale mixte sau soluții solide, prin aceasta înțelegîndu-se proprietatea ce o au două substanțe de a da naștere (din topitură sau din soluție saturată) unor cristale unice, în care substanțele sînt intim amestecate, așa cum de altfel este cazul aliajelor artificiale sau naturale. Dacă ne referim la aliajele naturale, atunci putem cita cazul mineralului denumit „electrum" care cuprinde varietățile de compoziție intermediară din seria izomorfă Au—Ag (cu Ag între 15—50%) provenit din soluții hidrotermale și cazul *polyxenului*, denumit astfel din cauza abundenței amestecurilor izomorfe (poli = mult, xenos = străin) dar care în fond este un amestec izomorf de 80—90% Pt și 9—11% Fe± alte impurități provenite din topituri naturale magmatice.

De asemenea se mai cunosc și alte soluții solide naturale, ca de exemplu la grupele osmiu-ruteniu, osmiridiu sau irid-osmiu etc.

4.9. Polimorfism-Politipie

Polimorfismul este proprietatea unei anumite substanțe de a se prezenta sub forma unor tipuri structurale diferite. Structurile diferite ale aceluiași corp se atribuie unor condiții termodinamice diferite, în care caz compoziția chimică a substanței nu se schimbă. Prin urmare, în cazul variației condițiilor fizico-chimice trebuie să ne așteptăm la apariția unei substanțe cu diferite structuri cristaline.

În cazul în care aceeași substanță se prezintă în două tipuri structurale se zice că avem de-a face cu un fenomen de *dimorfism*, iar cînd se prezintă în mai multe tipuri structurale se zice că avem de-a face cu un fenomen de *polimorfism*.

Exemplu de dimorfism este carbonul, care cristalizează în două modificații diferite: diamantul cubic și grafitul hexagonal. Diamantul are duritate foarte mare, cristale de obicei fără culoare, transparente și luciu deosebit de puternic, iar grafitul are cu totul alte proprietăți; deosebirile în proprietăți se datoresc diferenței esențiale dintre structurile celor două minerale. Exemplu de dimorfism este și sulful cu modificațiile rombică și monoclinică.

Scanned with OKEN Scanner

Sub forma unor varietăţi poliforme diferite se întîlnesc şi combinaţii mai complexe. Astfel carbonatul de calciu se întîlneşte în natură sub două forme: calcitul, care cristalizează în sistemul romboedric sau trigonal; aragonitul, cu exact aceeaşi compoziţie chimică, dar care cristalizează în sistemul rombic. Proprietăţile fizice şi chimice ale acestor două forme sînt de asemenea diferite şi provin tocmai din structurile lor diferite.

Un caz special de polimorfism se defineşte cu noţiunea de *politipie*. Aceasta este proprietatea ce o au unele substanţe de a prezenta acelaşi chimism în segmente de pachete structurale, care, considerate împreună, pot da naştere la diverse celule elementare. De exemplu SiC (siliciura de carbon), cristalizînd în tipul ZnS (blenda) se denumeşte β-SiC, cu parametrul de reţea $a_0=4{,}349$ Å. Ea se mai poate întîlni şi în alte variate structuri (politipe) care se numesc α-SiC, celulele elementare ale acestora aparţinînd sistemului hexagonal sau romboedric, dar care se deduc din tipul de reţea cubică. Un alt exemplu ni-l oferă grafitul. Acesta constă din plane de cîte 6 carboni, care pot forma următoarele tipuri:

1. Un tip hexagonal cu 2 strate reticulare de carbon (fig. 122, *a*) cu $a_0=2{,}4612$ şi $c_0=6{,}708$ Å şi celulă hexagonală în care fiecare strat este identic cu cel de deasupra sau dedesubtul său.

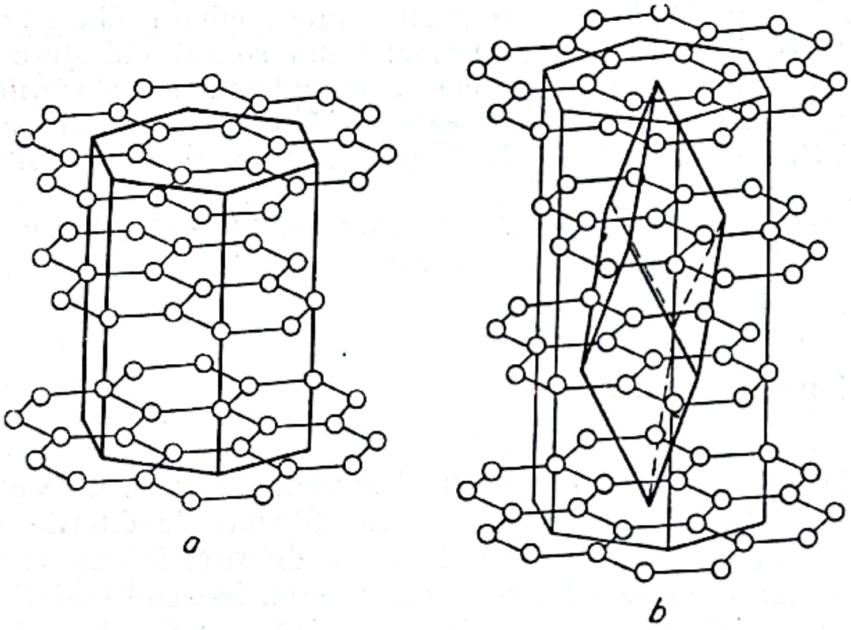


Fig. 122. Politipia grafitului:
a — celula hexagonală; *b* — celula romboedrică.

2. Un tip hexagonal cu trei strate reticulare, cu $a_0=2{,}461$ Å dar cu $c_0=10{,}064$ Å. Această celulă are forma unui romboedru elementar (fig. 122, *b*).

Politipia poate fi observată în natură şi la alte grupe de minerale, cum ar fi de exemplu mineralele din grupa micelor sau altele.

Varietăţile polimorfe se pot transforma una în cealaltă în anumite condiţii de presiune şi temperatură.

Polimorfismul se poate prezenta sub forma unor transformări reversibile sau enantiotrope, sau sub forma unor transformări ireversibile sau monotrope.

Scanned with OKEN Scanner

Transformările reversibile sau enantiotrope ale unei substanţe au loc la temperaturi date în ambele sensuri; de exemplu sulful la temperatura obişnuită este rombic, la 95,6° se transformă în monoclinic, iar la 119,5° se topeşte.

Forma stabilă la temperatură înaltă este mai bogată în energie; transformarea formei stabile la temperatură joasă în cea stabilă la temperatură înaltă are loc cu absorbţie de căldură, iar transformarea inversă cu degajare de căldură (ca şi la topirea şi solidificarea unui cristal sau ca la fierberea unui lichid şi condensarea vaporilor). Polimorfismul reversibil se explică prin faptul că unităţile de structură (atomi, ioni, molecule) ale reţelei cristaline nu sînt imobile, ci în continuă vibraţie şi rotaţie.

Transformarea ireversibilă sau monotropă a unei substanţe dintr-o modificaţie în alta are loc la o anumită temperatură şi presiune, însă transformarea inversă care să ducă la modificaţia iniţială nu mai este posibilă; transformarea este deci ireversibilă. Astfel de transformări se numesc şi *monotrope*. De exemplu:

$CaCO_3$ modificaţia aragonit se transformă în calcit

FeS_2 modificaţia marcasit se transformă în pirită

C modificaţia diamant se transformă în grafit.

Forma a doua apare stabilă pentru că în genere structura ei are energia liberă cea mai mică, cel mai mic potenţial termodinamic şi cea mai mică tensiune de vapori.

Dacă transformările au loc greu, datorită faptului că cele două varietăţi au structuri cristaline esenţial diferite şi se efectuează încet ca timp, atunci se pot observa în natură varietăţile de transformare una lîngă alta, purtînd totuşi nume diferite. De exemplu: TiO_2 se prezintă în varietăţile rutil (rombic), anatas (tetragonal), broockit (rombic), iar Al_2SiO_5 prezintă varietăţile andaluzit (rombic), sillimanit (rombic), disten (triclinic).

Temperaturile la care au loc transformările mineralelor în natură pot servi ca termometre geologice.

Structurile diferite ale aceleaşi substanţe se datoresc condiţiilor termodinamice diferite, care pot influenţa acţiunea de polarizare a componentelor reticulare, determinînd astfel numeric felul coordinării (tetraedrică, octaedrică etc.) şi implicit schimbarea tipului structural.

Presiunea are, de asemenea, un rol în aceste transformări, însă mai secundar.

Scanned with OKEN Scanner

5. Mineralogeneza (cristalogeneza)

În domeniul mineralogenezei este foarte greu să se stabilească legi în ceea ce privește ordinea riguroasă de formare a mineralelor din soluțiile naturale: lichide, solide și gazoase. Aceasta întrucît fazele cristaline găsite la un moment dat împreună reprezintă o asociație complexă de minerale.

Faptul că o oarecare regularitate poate fi desprinsă din observații și din studii experimentale (topirea, dizolvarea și cristalizarea substanțelor în laborator), ne îndreptățește să tragem totuși unele concluzii. Adesea observațiile de teren și studiile de laborator au o mare valoare mineralogenetică, deși soluțiile naturale din care se nasc mineralele sînt aproape totdeauna mult mai complexe decît cele cercetate în laborator. Este necesar să se acorde însă o atenție deosebită modului în care se interpretează și se extind rezultatele experimentale în problemele de mineralogeneză, mai ales dacă luăm în considerare faptul că produsele finale ale cristalizării pot lua deseori naștere prin procese diferite, care mai depind într-o mare măsură de cinetica procesului implicat și nu numai de condițiile echilibrului termodinamic care se au în vedere la experiențele de laborator. Trecerea de la încercările experimentale la procesele naturale reprezintă de fapt o îndrăzneață extrapolare.

Avînd, totuși, în vedere concluziile cercetărilor de laborator și extrapolînd fenomenele la scara timpului și spațiului geologic, se constată că geneza mineralelor este legată de trei mari procese: magmatice, sedimentare și metamorfice (de fază solidă).

Fazele cristaline generate de primul și ultimul proces la temperaturi și presiuni ridicate au totuși o oarecare șansă de a ajunge la o stare de echilibru reciproc, cristalizarea mineralelor avînd loc la temperaturi și presiuni ridicate; în aceste condiții se produc și recristalizările și reacțiile reciproce dintre minerale, fără intervenția unei faze de topituri. De asemenea, se efectuează, la o scară mare de temperaturi și presiuni, schimbul de ioni între mineralele agregate deja și fazele fluidelor migratoare (de obicei gaze sau soluții apoase) adică prin procese care se denumesc *metasomatice*. Metasomatismul constă în substituirea totală sau parțială a mineralelor prin altele noi. Este un proces simultan de dizolvare și depunere, în care mineralul vechi este luat în soluție iar cel nou este adus și depus din soluție, volumul rămînînd constant.

Scanned with OKEN Scanner

Geneza sedimentară se datorește în general alterării agregatelor de minerale preexistente din cele mai felurite roci, apoi transportului produsului de alterare, depunerii acestui material în arii continentale sau marine și în sfîrșit unui complex proces fizico-chimic intervenit în sedimente, adesea cu concursul unor agenți organici. Toate aceste procese genetice se desfășoară în condiții *exogene*, adică în condiții în care temperatura și presiunea sînt mult diferite de cele endogene, în care s-au format mineralele magmatice și metamorfice (sau de fază solidă). Procesele mineralogenetice se efectuează așadar datorită fie unor surse de energie internă (endogenă), fie unor surse de energie externă (exogenă).

Mineralele endogene, formate sub acțiunea energiei termice interne a globului terestru, sînt produsul unui ciclu de activități magmatice, dezvoltat periodic și pe faze în cursul răcirii ei.

Mineralele exogene, formate sub acțiunea energiei externe guvernată de căldura solară, sînt produsul unei activități destructive-constructive, efectuată în porțiunea cea mai superficială a scoarței terestre la temperaturi și presiuni foarte apropiate de cele atmosferice și în condițiile interacțiunii agenților fizici și chimici ai atmosferei, hidrosferei și biosferei.

Dar atît mineralele endogene cît și cele exogene pot suferi după formarea lor, noi transformări atît în compoziție cît și în structură, devenind produsul unui proces de fază solidă sau cum se mai spune a unui metamorfism cauzat fie de un însemnat deranjament tectonic care modifică echilibrele chimice inițiale prin aducerea lor în zonele mai interioare ale scoarței terestre, fie de un contact cu o intruziune magmatică care determină un metamorfism în condiții de temperaturi și presiuni relativ similare celor endogene.

Trebuie să menționăm faptul că în părțile mai adînci ale scoarței terestre fenomenele magmatice se îmbină imperceptibil cu cele ale procesului metamorfic, așa încît uneori este imposibil să precizăm dacă mineralele magmatice au o origine pur magmatică sau o origine combinată metamorfică (metasomatică).

Prin urmare, natura echilibrelor mineralogice și a stabilității lor, în special a celor multicomponente, cum sînt de exemplu cele ale silicaților, nu se poate înțelege fără a apela la principiile generale ale chimiei fizice sau la legile puse în evidență prin studiul corpului solid.

5.1. Formarea mineralelor din soluții magmatice

Între mineralele de origine magmatică rolul primordial îl ocupă cele silicatate. Din seria mineralelor silicatate citäm: grupele olivinei, piroxenilor, amfibolilor, micelor și feldspaților, la care se mai adaugă minerale înrudite și cuarțul.

Din punct de vedere cristalochimic seria corespunde și unei scăderi în energia de rețea. Cînd este însă vorba de a stabili importanța ei în alcătuirea rocilor care constituie scoarța Pămîntului, atunci trebuie observat că seria apare exact invers.

Aceste minerale se nasc din topituri silicatate („soluții magmatice") care pot fi considerate sisteme multicomponente.

Scanned with OKEN Scanner

Prin cristalizarea fazei lichide se pot separa succesiv un număr de faze solide cum sînt, de exemplu, cristalele de olivină, piroxeni, amfiboli, feldspaţi etc. În anumite condiţii ar putea exista şi o fază gazoasă. La acestea se adaugă uneori topituri de sulfuri prinse în faza magmatică silicatată.

Faza lichidă este, prin urmare, o soluţie care conţine toţi componenţii silicataţi ai unor roci magmatice. Starea fizică a acestor componenţi în topitură nu se cunoaşte încă prea bine, dar se bănuieşte că structuri foarte coerente, cum ar fi cele alcătuite din grupuri de tetraedri de (SiO_4), similare cu cele observate la numeroşi silicaţi apar probabil şi în faza topită a magmei, eventual însoţite de unii cationi liberi, cum sînt de exemplu cei de Na^+, Mg^{++} etc. Structurile de silicaţi, denumite în faza lichidă şi „grupe ionice", constau din tetraedri de (SiO_4) şi (Al_2O_3) legaţi în aşa fel încît formează grupe compuse, a căror compoziţie se apropie de formele [SiO_2], [$AlSiO_4$], [$AlSi_2O_6$], [$AlSi_3O_8$] etc. Gradul de asociere şi complexitatea acestor grupări ionice depind în mare măsură de temperatură şi de compoziţia magmei la un moment dat, la care se adaugă componenţii volatili (H_2O, CO_2 HCl, HF, SiO_2 etc.).

Compoziţia chimică a fazei lichide, plutonice şi vulcanice, este foarte asemănătoare, cu mici deosebiri. Astfel, există tendinţa ca raportul dintre fierul feric şi cel feros să fie în general mai mare în lave decît în magmele de adîncime, fapt care poate fi pus pe seama reacţiilor de oxidare legate de condiţiile vulcanice. În timp ce cristalizarea plutonică se produce într-un timp îndelungat în condiţii de temperatură mai scăzută dar la presiuni mai mari, răcirea lichidului vulcanic se face în apropiere de suprafaţă sau chiar la suprafaţa scoarţei, în mediu oxidant. Această premisă justifică tratarea genezei mineralelor magmatice plutonice şi extrusive la un loc, cu observaţia că condiţiile în care se nasc mineralele din lichidul plutonic sînt diferite de cele vulcanice, în care lichidul se răceşte favorizînd formarea şi menţinerea fazelor metastabile (sticlă vulcanică) şi a unor minerale cristaline caracteristice.

Un sistem magmatic se compune din elemente fizice numite *faze* şi din substanţe chimice numite *componenţi*.

Se numeşte *fază* orice spaţiu parţial omogen în sistem. Dacă sistemul se compune din mai multe feluri de cristale, din mai multe lichide şi dintr-o fază gazoasă, atunci fiecare specie de cristal şi fiecare lichid constituie din nou o fază.

Se numesc *componenţi* diferitele substanţe chimice care variază independent una de cealaltă.

În natură, între doi componenţi, de exemplu A şi B, pot exista compuşi cu compoziţie stoichiometrică fixă, de exemplu A_n şi B_m. Aceşti compuşi se împart în două grupe:

1. Compuşi care la topire trec într-o soluţie omogenă cu aceeaşi compoziţie ca şi compusul cristalizat. În acest caz topirea se numeşte *congruentă*.

2. Compuşi care prin topire se transformă într-o altă specie minerală şi într-o soluţie de compoziţie diferită. Cu această ocazie la topire are loc şi o reacţie de forma:

$$\text{cristal } A = \text{cristal } B + \text{soluţie}$$

Scanned with OKEN Scanner

Legea fazelor aplicată topiturilor în curs de cristalizare. Făcînd analiza chimică a unui agregat de minerale născut în condiţii endogene ne-am aştepta ca acesta să indice compoziţia chimică a topiturii magmatice din care s-a consolidat. În realitate topitura are o compoziţie chimică întrucîtva deosebită, deoarece ea este, în mod obişnuit, încărcată cu produse uşor volatile (sub presiuni mari), care nu iau parte la constituirea agregatului decît în mică măsură. Aceste produse uşor volatile sînt: H_2O, H_2S, HF, HCl, CO, CO_2, SO_2, N_2, O_2, gaze nobile, compuşi de bor etc.

În compoziţia topiturilor naturale, ca şi a agregatelor care se consolidează din ele, intră puţine elemente chimice şi acestea numai între anumite limite. Calculate la oxizi, acestea se găsesc în următoarele proporţii:

SiO_2 . . .	30—80%
Al_2O_3 . . .	0—25%
Fe_2O_3 . . .	0—13%
FeO . . .	0—15%
MgO . . .	0—130%
CaO . . .	0—17%
Na_2O . . .	0—14%
K_2O . . .	0—12%
H_2O . . .	0—7%

În realitate valorile obişnuite se încadrează între limite mult mai restrînse. Alte elemente intră numai în proporţii foarte mici. În orice caz prin unirea acestor oxizi iau naştere din topitura magmatică o serie de minerale silicatate, dintre care: *nesosilicaţi*, de exemplu olivina—$(MgFe)_2[SiO_4]$ (un ortosilicat); *inosilicaţi*, cum este enstatitul — $Mg_2[Si_2O_6]$ cu 0—5% FeO (un metasilicat); silicaţi mai complecşi, cum sînt cei din grupa *tectosilicaţilor*, de exemplu ortoza — $K[AlSi_3O_8]$ (un polisilicat).

Nesosilicaţii iau naştere din topituri sărace în SiO_2, iar tectosilicaţii se formează din topituri bogate în SiO_2. Să presupunem că în topitura magmatică se găsesc 2 molecule, A şi B, care pot reacţiona astfel:

$$A+B=C+D$$

Reacţia în faza lichidă duce la un echilibru omogen exprimat prin ecuaţia $A+B\rightleftarrows C+D$. Însemnînd concentraţiile prin C_A, C_B, C_C şi C_D, echilibrul poate fi exprimat prin relaţia

$$\frac{C_A \cdot C_B}{C_C \cdot C_D} = K \text{ (constant)}$$

Constanta K depinde de presiune şi temperatură. Această lege (Guldberg-Waage) nu este exactă decît în cazul soluţiilor diluate; totuşi ea nu poate explica unele fenomene ce se manifestă în formarea mineralelor din topiturile magmatice, care de fapt sînt soluţii concentrate: acestea, la temperaturi înalte, deşi sînt formate dintr-un mare număr de componenţi, constituie un sistem omogen.

Dacă însă topitura magmatică suferă variaţii de temperatură şi presiune, atunci se ajunge la un moment dat la o separare de substanţă cristalizată. În acest moment, topitura, care constituie un sistem omogen, trece într-un sistem eterogen.

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul în care se află substanţa cristalizată cu aceea încă lichidă se numeşte *echilibru eterogen*. În natură echilibrele eterogene se stabilesc nu numai sub forma c r i s t a l ⇄ l i c h i d ci şi sub formele l i c h i d ⇄ v a p o r i sau s o l i d ⇄ v a p o r i. Aceste stări se numesc faze.

O soluţie de NaCl în apă constituie o singură fază lichidă. Prin separarea cristalelor de NaCl din această soluţie se naşte o nouă fază cristalizată, obţinîndu-se în anumite condiţii un echilibru eterogen cu 2 faze (lichid+cristal).

Echilibrele în sistemele eterogene depind de presiune şi temperatură. De exemplu, sistemul cu 3 faze în echilibru g h e a ţ ă ⇄ a p ă ⇄ v a p o r i nu poate coexista decît la anumite valori p şi t (presiunea vaporilor la temperatura de topire).

Dacă încercăm să variem presiunea sau temperatura, atunci cele 3 faze nu mai pot coexista. În acest caz se spune că sistemul nu are nici un grad de libertate şi este numit *sistem invariant*.

Într-adevăr, prin variaţia presiunii sau a temperaturii, se trece imediat la un sistem cu două faze în echilibru:

apă ⇄ gheaţă; gheaţă ⇆ vapori; apă ⇄ vapori

Într-un sistem cu două faze, echilibrul poate subzista dacă se variază, de exemplu, temperatura. În acest caz presiunea capătă alte valori ce depind de acelea ale temperaturii. Acesta este un sistem cu un grad de libertate sau *sistem monovariant*.

În mod analog pot exista şi sisteme *divariante*, în care p şi t pot varia în mod independent, şi *trivariante* etc. în care mai intervin şi alte variabile (ca de exemplu concentraţia soluţiei).

Prin *grad de libertate* se înţelege deci numărul de variabile ce pot fi modificate în mod independent într-un sistem eterogen fără ca echilibrul să se schimbe.

Un alt factor care intervine în sistemele eterogene este *numărul componenţilor* ce iau parte în mod independent în formarea sistemului. Astfel o soluţie de sare în apă constituie o fază cu doi componenţi: NaCl şi H_2O.

Echilibrul eterogen g h e a ţ ă ⇄ a p ă ⇄ v a p o r i constituie un sistem cu trei faze şi un singur component: H_2O.

Între numărul fazelor F, acel al libertăţilor L şi cel al componenţilor C se stabileşte relaţia simplă, numită „*regula fazelor*“, formulată de către Willard Gibbs:

$$F+L=C+2$$

Această regulă arată numărul maxim de faze posibile ce pot coexista într-un sistem de unul sau mai mulţi componenţi. Astfel la apă — sistemul cu un singur component — pot coexista, în cazul în care $L=0$, trei faze: gheaţă, apă, vapori.

În natură pot exista sisteme cu 2, 3 sau mai mulţi componenţi, cum este cazul topiturilor magmatice, care după cum s-a văzut sînt constituite în general din seria de oxizi ce s-a arătat mai înainte. Este extrem de mică probabilitatea de a coexista temperaturi şi presiuni care să favorizeze sisteme invariante. Cei doi factori variază între limite foarte largi, aşa încît dacă $L=2$ relaţia de mai sus devine:

$$F+2=C+2 \text{ sau } F=C$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu alte cuvinte, în natură numărul fazelor devine egal cu acela al componenţilor. Această relaţie constituie *regula fazelor mineralogice*, formulată de Goldschmidt. Regula poate da preţioase indicaţii în studiul procesului de cristalizare a mineralelor, dar ea devine aplicabilă numai atunci cînd în sistemele eterogene se găsesc echilibre perfecte; dar în cristalizarea topiturilor magmatice asemenea echilibre se întîlnesc extrem de rar, deoarece topiturile avînd o viscozitate mai mare, componentele lor moleculare nu pot difuza cu uşurinţă, astfel încît în locul unor echilibre reale se ivesc altele aparente.

Pentru explicarea procesului de cristalizare a topiturilor magmatice s-a căutat să se studieze în laborator topituri artificiale. Majoritatea experienţelor s-au făcut însă asupra sistemului cu doi, trei şi patru componenţi. De aceea, rezultatele obţinute şi apoi generalizate permit să se explice numai într-o oarecare măsură procesul de cristalizare a topiturilor magmatice, care după cum ştim au un număr mult mai mare de componenţi şi sînt supuse altor condiţii fizice.

Formarea mineralelor magmatice se poate explica foarte bine aplicînd principiile fizico-chimice. Aceste minerale şi agregatele lor rezultă prin trecerea soluţiei magmatice din starea lichidă în starea solidă, adică prin cristalizare.

Soluţia magmatică este o soluţie intertelurică ionică constituită din silicaţi de ai metalelor alcaline, alcalinoferoase etc., în care se mai găsesc dizolvaţi oxizi, fosfaţi, titanaţi, sulfuri. Soluţia este saturată cu vapori de apă şi compuşi volatili solubili în H_2O.

Pentru a ne da seama, pînă la un punct oarecare, de felul cum decurge procesul de cristalizare a magmei este necesar să menţionăm caracteristicile soluţiilor magmatice şi condiţiile în care are loc cristalizarea. Unele dintre acestea privesc caracteristicile fizice ale unei soluţii magmatice (temperatura, presiunea externă, tensiunea internă), iar altele privesc caracteristicile chimice (compoziţia, concentraţia, solubilitatea diverşilor componenţi, viscozitatea magmei etc.). Factorii fizici, temperatura şi presiunea, pot fi apreciaţi, numai prin metode indirecte, sau pot fi cunoscuţi din observaţii directe, în timp ce compoziţia chimică a magmelor se poate deduce din analize.

5.1.1. *Caracteristicile fizice şi chimice ale unei soluţii magmatice*

Temperatura soluţiilor magmatice. Aceasta poate fi determinată indirect şi direct. Determinările indirecte furnizează adesea indicaţii mai numeroase, deoarece sînt mai aceesibile, în timp ce determinările directe nu ne permit să facem observaţii decît pe materialul topit care vine sub formă de lavă din interiorul pămîntului.

Pe cale experimentală au putut fi determinate temperaturile de topire ale majorităţii rocilor. Iată intervalele de temperatură în care se topesc principalele grupe de roci magmatice.

Granite	1 215—1 260°C
Diorite	1 070—1 150°C
Andezite	1 050—1 215°C
Bazalte	985—1 260°C

Scanned with OKEN Scanner

Datele de mai sus sînt valabile în condiţiile normale de presiune. La presiuni mai mari are loc şi o creştere a temperaturii de topire. S-a constatat, tot experimental, că în cazul mineralelor şi rocilor amorfe, schimbarea de stare de la solidă la lichidă se face printr-o înmuiere continuă şi nu printr-o topire bruscă.

La rocile cu pastă complet sticloasă lipsite de formaţii cristaline (obsidiană, pechstein, vitrofir) înmuierea sau solidificarea au loc la temperaturi destul de ridicate.

Transformările polimorfe ale unor minerale (de exemplu cele ale SiO_2) pot de asemenea să furnizeze indicaţii relative la temperatura la care a fost supusă soluţia magmatică în procesul cristalizării. De exemplu, cuarţul cristalizat în sistemul hexagonal, indică o temperatură de formare mai mare de 575°C. Dacă este cristalizat în sistemul trigonal, indică o temperatură de formare mai mică de 575°C.

Mai sînt şi alte minerale care pot furniza date asupra temperaturii soluţiei magmatice, de exemplu leucitul, enstatitul şi altele.

Unele transformări monotrope, de exemplu transformarea hornblendei comune verzi în hornblenda brună bazaltică la 750°C sau transformarea magnetitei în hematit la 675°C (matitizare), a marcasitului în pirită la 400°C dau de asemenea indicaţii privitoare la temperaturile soluţiilor magmatice. De asemenea putem cita contracţia incluziunilor lichide din golurile cristalelor, care poate indica, indirect, temperatura de formare a mineralului.

Indicaţii indirecte asupra temperaturii magmelor în timpul intruziunii pot da „enclavele". După felul cum reacţionează magma cu aceste enclave, ne putem da seama de temperatura magmei în timpul intruziunii. Astfel, dacă enclavele sînt de arcoză şi aceasta este netopită, temperatura magmei nu a fost mai mare de 1 150°.

Pe cale directă temperatura magmei a fost determinată prin măsurarea temperaturii lavelor la vulcanii activi. S-a măsurat temperatura lavelor la Vezuviu şi Kilauea şi s-au găsit valori între 1000—1200°C. Aceştia sînt vulcani cu lave bazice. Vulcanii cu lave acide arată temperaturi mai scăzute, între 800 şi 900°C. Trebuie spus însă că înspre suprafaţa craterelor vulcanice se produce de obicei şi o ardere a gazelor degajate de lavă în ascensiune. Procesul poate în orice caz modifica mult temperatura. Pe un interval de 5 m de sus în jos, temperatura poate să scadă mai întîi de la circa 1100°C pînă la 850°C, pentru ca pe ultimul metru pînă la suprafaţă, temperatura să se ridice din nou pînă la aproape aceeaşi valoare. Temperaturile astfel determinate au fost considerate ca valori minimale, deoarece se admite că magmele în cursul ascensiunii lor către suprafaţă pot suferi încă oarecare schimbări de temperatură.

În general, din datele obţinute cu metode indirecte, sau prin observaţie directă, se poate conchide că temperatura soluţiilor magmatice nu este cu mult mai mare de 1 000—1 300°C.

Răcirea soluţiilor magmatice nu se face la o anumită temperatură, ci este delimitată de o suprafaţă de temperatură, în care viteza de răcire şi de cristalizare a magmei sînt funcţiuni ale gradientului temperaturii şi conductibilităţii termice a mediului ambiant. Trebuie reţinut însă că la adîncimi mari

Scanned with OKEN Scanner

scăderea de temperatură a magmelor are loc într-un timp foarte îndelungat, în timp ce la suprafață scăderea are loc într-un timp foarte scurt.

Presiunea soluțiilor magmatice. Presiunea la care este supusă soluția magmatică în timpul cristalizării este determinată de greutatea materialului suprapus. S-a calculat că la o adîncime de 10 km corespunde o presiune de 2 700 kg/cm². În unele cazuri cristalizarea poate fi influențată de presiunea orientată adică de *stress*.

Comportarea fizico-chimică a magmei este influențată și de tensiunea internă a soluției magmatice. În anumite condiții, tensiunea internă poate întrece chiar presiunea exterioară la care este supus bazinul magmatic în interiorul scoarței.

Viscozitatea magmei. Viscozitatea unei magme depinde de mai mulți factori, care se intercondiționează, și anume: compoziție chimică, presiune, temperatură etc. Viscozitatea unei soluții magmatice crește cu presiunea și scade cu creșterea temperaturii. Se deduce de aici că fenomenele de difuziune și cristalizare cît și procesele de diferențiere (sau de dezomogenizare magmatică) sînt influențate, în foarte largă măsură, de viscozitatea soluției magmatice.

Se constată, în general, că magmele acide, adică acelea care au un conținut mai mare de SiO_2, sînt mai vîscoase decît cele bazice. Acestea din urmă, mai ales cînd sînt supuse la temperaturi înalte, au viscozități apropiate de ale uleiurilor.

Viscozitatea unei magme poate fi micșorată de un mare conținut în substanțe volatile. S-a constatat că chiar magmele acide (bogate în SiO_2) cînd au un conținut mare de substanțe volatile, pot fi destul de fluide.

Compoziția chimică a magmei. Analiza chimică a unei roci eruptive dă întotdeauna indicații asupra compoziției chimice a magmei din care s-a consolidat roca. Din foarte multe analize chimice efectuate asupra rocilor magmatice, s-a ajuns la concluzia că cele mai importante substanțe chimice care intră în compoziția lor sînt: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O. Analiza chimică globală făcută asupra unei roci pune în general în evidență circa 15—16 oxizi, care se exprimă în procente gravimetrice.

În orice caz, din punct de vedere chimic, soluțiile magmatice sînt constituite, în cea mai mare parte, din silicați (circa 98%), pe lîngă care se află și substanțe volatile, între care H_2O, cloruri, fluoruri etc. Prin urmare, soluția magmatică conține, după cum se vede, substanțe cu puncte de topire foarte ridicate (silicați în jurul lui 1 000°) și substanțe care au punctul de topire scăzut (substanțe volatile).

5.1.2. *Stadiile de cristalizare a magmelor*

Procesul de cristalizare a unei magme poate fi urmărit pe diagrama simplificată din fig. 123. Deși magma are o compoziție complexă, s-a presupus, pentru simplificare și ușurarea interpretării fenomenelor magmatice, că din punct de vedere fizic ea este constituită din 2 componenți cu grad de volatilitate foarte deosebit. Ca prim component se consideră silicații, cu punctul de fuzibilitate în jurul a 1 000°C notat în fig. 123 cu *B*. Al doilea component,

Scanned with OKEN Scanner

ușor volatil, apa, este notat cu A. După cum se vede, diferența temperaturilor de topire este extraordinar de mare. Să considerăm apoi un sistem de axe rectangulare (fig. 123, partea stîngă) în care să notăm pe axa x compoziția magmei, sub forma celor doi componenți A și B, iar pe axa y temperatura T.

Concentrațiile sînt astfel distribuite încît în punctul A va exista 100% component A și 0% component B, iar în punctul B va exista 100% component

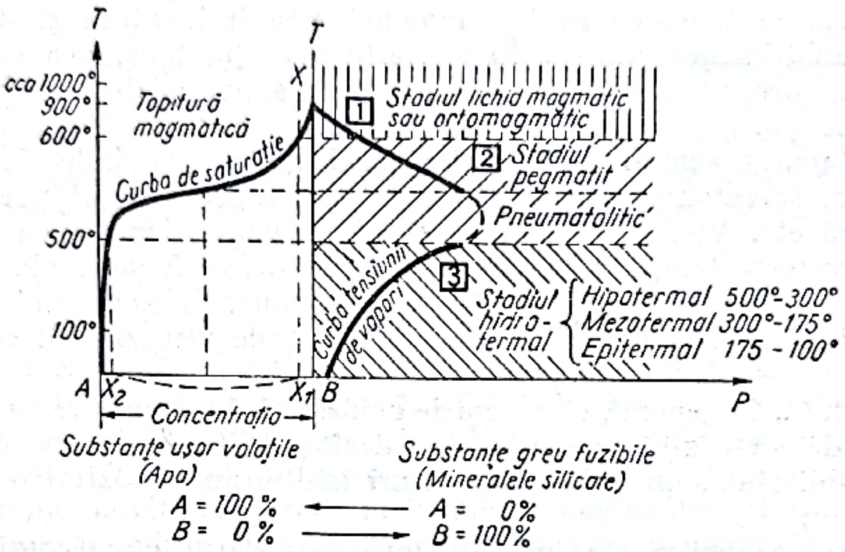


Fig. 123. Diagrama simplificată a cristalizării magmei.

B și 0% component A. Notăm însă că temperatura de cristalizare a componentului B scade de obicei foarte mult în prezența substanței ușor volatile. Interpretînd sistemul pe diagramă se poate vedea că procesul de cristalizare a magmei se produce urmînd curba de saturație, trecînd prin următoarele trei stadii:

Stadiul lichid-magmatic (ortomagmatic sau endomagmatic)
Stadiul pegmatitic-pneumatolitic
Stadiul hidrotermal.

Stadiul lichid-magmatic (ortomagmatic). În stadiul lichid magmatic ($\approx$900—600°) cristalizează cea mai mare parte din silicați, mai întîi minerale melanocrate și apoi cele leucocrate, luînd naștere o gamă întreagă de roci eruptive. În acest interval, pentru o variație destul de mare de temperatură (300°) compoziția soluției magmatice variază foarte puțin, de la B la X_1, cu toate că cristalizează mai mult de 90% din substanțele greu fuzibile, în timp ce gazele și vaporii sînt eliberate.

Deși printr-o serie de reacții s-ar putea forma un număr mare de molecule care să constituie minerale, totuși într-o rocă magmatică se găsesc numai un număr restrîns de minerale. Acest fapt este o consecință mai ales a legii fazelor (Gibbs-Goldschmidt), care arată că „dacă într-un sistem fizico-chimic închis se găsesc n componente chimice diferite dar independente (SiO_2, Al_2O_3 etc.), atunci cel mult $n+2$ faze omogene (cuarț, ortoză ș. a.) pot fi în echilibru; dacă temperatura și presiunea au oarecare importanță, atunci numărul fazelor care sînt în echilibru este egal cu numărul componenților chimici inde-

pendenţi". Înţelegem prin urmare de ce numai un număr restrîns de minerale se găsesc în rocile magmatice faţă de numărul foarte mare de silicaţi cunoscuţi.

Stadiul pegmatitic-pneumatolitic. În stadiul pegmatitic-pneumatolitic (≈600—500°) se produce o trecere de la magmele silicatate la soluţii reziduale apoase. În acest interval pentru o scădere de temperatură de numai 100°C compoziţia magmei variază foarte mult, de la X_1 la X_2, cristalizînd în continuare cea mai mare parte a silicaţilor; totodată are loc o mare îmbogăţire a magmei în produse volatile, din care cauză soluţiile reziduale devin foarte fluide şi deci foarte mobile.

Fluiditatea mare facilitează pătrunderea cu uşurinţă a acestor soluţii prin crăpăturile rocilor deja consolidate, sau în crăpăturile rocilor învecinate, dînd naştere prin consolidare la filoane pegmatitice sau aplitice*. În cazul în care numai substanţele volatile reacţionează cu rocile înconjurătoare, atunci iau naştere aşa-numitele minerale pneumatolitice, care conţin Cl, F, B etc.

Stadiul hidrotermal. În stadiul hidrotermal (≈500—100°) are loc depunerea mineralelor (pe crăpături sau în goluri constituind filoane) din soluţiile apoase ce au mai rămas. În acest interval, la o diferenţă mare de temperatură (400°), are loc o foarte mică variaţie în compoziţia soluţiilor (de la X_2 la A) care sînt foarte bogate în apă şi vapori de apă. Acest stadiu poate fi împărţit, în funcţie de temperatură, astfel:

500—300° stadiul hipotermal
300—175° stadiul mezotermal
175—100° stadiul epitermal.

Curba variaţiei tensiunii interne a magmei. La curba din fig. 123, care arată variaţia compoziţiei magmei în funcţie de temperatură, se mai poate adăuga curba TP, care arată variaţia tensiunii interne a soluţiei magmatice în funcţie de temperatură. Fireşte că tensiunea internă a soluţiei magmatice depinde nu numai de temperatură ci şi de alţi factori, ca de exemplu de adîncimea la care se află bazinul magmatic, de existenţa fisurilor ce se ivesc în mediul ce înconjoară bazinul. Urmărind această curbă, se poate vedea că mai întîi în stadiul lichid magmatic (ortomagmatic), tensiunea internă este mică. Scăderea temperaturii însă produce în acest stadiu o separare a silicaţilor, care aduce o îmbogăţire a magmei în substanţe volatile. Ca o consecinţă are loc o creştere a tensiunii de vapori, care ajunge maximă în stadiul pneumatolitic. Temperatura continuînd să scadă se produce o condensare a vaporilor, încît tensiunea de vapori începe să scadă şi ea odată cu temperatura în stadiul hidrotermal. În regiunea de tensiune maximă se poate întîmpla ca soluţia să se găsească într-o stare critică, adică nici sub formă de vapori şi nici lichidă, ci într-o anumită „stare fluidă". În aceste condiţii soluţia are viscozitate mică şi o mobilitate şi putere de intruziune cu mult mai accentuate decît soluţiile hidrotermale.

* Cînd substanţele volatile intră în compoziţia minerală a filoanelor iau naştere *pegmatite* (roci cu cristale mari), iar cînd acestea evadează din soluţie, se formează *aplite* (roci cu cristale mărunte).

Scanned with OKEN Scanner

Prezența sau absența substanțelor volatile în magme are o mare importanță, deoarece acestea pot determina suprimarea sau apariția unor anumite stadii în răcirea unei magme.

Sistemul reprezentat în fig. 123 se comportă astfel numai pentru o presiune exterioară corespunzătoare unei adîncimi de 2 km. La adîncimi mai mari, unde presiunea exterioară P exercitată asupra bazinului magmatic este mai mare decît tensiunea internă t_1 a soluției magmatice, chiar în domeniul pegmatitic nu mai are loc o separare a unei faze gazoase și soluțiile magmatice trec, în mod continuu, din stadiul lichid magmatic în stadiul hidrotermal (fig. 124, *a*). Substanțele volatile și cu o parte din substanța greu fuzibilă intră astfel în soluțiile hidrotermale. Curba de solidificare apare atunci cu un

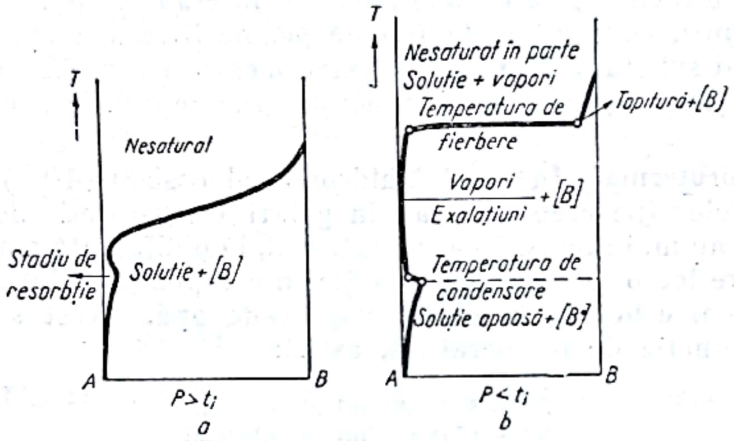


Fig. 124. Variația tensiunii interne a unei magme în funcție de presiunea exterioară:
a — mai mare decît tensiunea internă a magmei:
b — mai mică decît tensiunea internă.

aspect retrograd la limita dintre stadiul pegmatitic și hidrotermal. Mineralele formate mai înaintea acestui stadiu vor fi corodate sau redizolvate parțial, iar mai tîrziu, cînd curba își urmează din nou cursul, în aceste spații corodate se vor putea depune alte minerale.

La adîncimi mai mici, adică la presiuni moderate (circa 200 at), partea de la stadiul pegmatitic la hidrotermal dispare. Topitura magmatică, după ce a început să separe cristalele și să se îmbogățească în produse volatile, ajunge la o tensiune de vapori t_i superioară presiunii externe, astfel că începe să fiarbă. Vaporii, trecînd peste stadiul fluid, dau soluții hidrotermale.

Diagrama din fig. 124, *a* indică spre partea inferioară și în acest caz o solubilitate retrogradă, deci o redizolvare mai mare sau mai mică a unor minerale formate mai la început.

La adîncimi și mai mici, unde presiunea exterioară P este mai mică decît tensiunea interioară t_i (fig. 124, *b*), curba de solidificare este lipsită de stadiul pegmatitic-pneumatolitic, deoarece soluția magmatică, intrînd în fierbere, tensiunea internă devine extraordinar de mare și poate să învingă presiunea exterioară. În acest caz se produc erupțiile vulcanice: lave și exalații care se substituie stadiului pegmatit-pneumatolitic.

Scanned with OKEN Scanner

În unele cazuri, erupţiile aduc la suprafaţă o parte din cristalele dinainte formate, iar alteori lava se consolidează brusc, fără formare de cristale, dînd naştere la sticle vulcanice.

5.1.3. *Produsele de cristalizare a magmelor*

Minerale formate în condiţii endogene. Produsele de cristalizare endogenă a magmelor sînt mineralele silicatate şi cele nesilicatate. Clasificarea mineralelor după participarea lor la componenţa rocilor şi după principalele însuşiri fizico-chimice este arătată, pe grupe de roci, în tabelul 6, în care apar şi mineralele secundare rezultate prin alterarea mineralelor primare în urma unor procese ulterioare cristalizării (autometamorfism, metamorfism de dislocaţie, alteraţie atmosferică etc.).

Mineralele componente ale rocilor eruptive se pot grupa şi în minerale care se formează la temperaturi înalte, fără influenţa mineralizatorilor, de exemplu: olivina, piroxenii, granaţii, unele mice, feldspaţii bogaţi în calciu, leucitul, nefelinul, spinelii, magnetitul; minerale care se produc la temperaturi mai scăzute sub influenţa mineralizatorilor de exemplu cuarţ, feldspat, albit, ortoză, sodalit şi unele mice.

Prin procesul de cristalizare, mineralizatorii (compuşi volatili şi gaze) se pot concentra în partea reziduală a magmei către faza pegmatitică-pneumatolitică, exercitînd o acţiune foarte puternică în formarea pegmatitelor. Se produc astfel unele minerale în a căror constituţie intră înşişi produşii volatili. Astfel de minerale sînt: turmalina (în care se găseşte fluor, bor etc.), topazul, fluorina etc. În depunerea mineralelor pegmatitice se observă o succesiune care este în funcţie de temperatură.

În afară de mineralele silicatate care intră în compoziţia unor roci şi în funcţie de care se definesc rocile, se mai formează direct din magmă şi o serie de minerale legate genetic de cele silicatate şi ale căror componente nu pot intra în reţelele silicaţilor.

Astfel, cam pe la mijlocul stadiului lichid-magmatic, în faza numită protomagmatică sau de segregaţie, se formează ilmenit, magnetit, cromit, osmiu, platină şi rareori diamant (legate genetic de roci bazice şi ultrabazice — gabbrouri, peridotite etc.), corindon (în sienite nefelinice) şi pămînturi rare (în rocile alcaline).

În faza histero-magmatică, situată aproape de sfîrşitul stadiului lichid-magmatic, se formează titanomagnetite în gabbrouri şi piroxenite, cromit în peridotite, magnetit şi apatit în roci eruptive acide, apatit şi nefelin în sienite nefelinice.

Odată cu sfîrşitul stadiului lichid-magmatic cristalizează şi o serie de sulfuri, a căror separare din magmă s-a făcut cu mult mai înainte prin dezamestec, în timp ce magma se găsea la temperaturi mai înalte. Acestea formează mineralele zăcămintelor de licuaţie reprezentate prin pirotină-pentlandit-calcopirită-magnetit în roci bazice. La acestea se mai adaugă sperilit ($PtAs_2$), platină paladiferă, sulfuri cobaltifere etc.

După cum se vede mineralele de interes economic separate direct din magmă sînt legate genetic mai mult de rocile cu caracter bazic, ca rezultat

Scanned with OKEN Scanner

Principalele grupe de minerale primare şi secundare *Tabelul 6.*

Grupe de minerale după chimism şi culoare	Minerale primare, rezultate direct din magmă prin cristalizare			Minerale secundare, rezultate prin alterarea mineralelor primare, prin autometamorfism, metamorfism de dislocaţie, alterare atmosferică etc.
	Principale			
	În roci acide	În roci neutre	În roci bazice	
Leucocrate (salice-felsice). Minerale de culoare deschisă compuse din Si, Al±Ca	Cuarţ Feldspat potasic Feldspat calco-sodic — Albit — Oligoclaz Muscovit	Feldspat calco-sodic — Oligoclaz — Andezin Feldspatoizi: — Leucit	Feldspat calcosodic — Labrador — Bitownit — Anortit — Nefelin — Sodalit	Cuarţ Minerale argiloase Zoizit Epidot Saussurit Scopoliţi Zeoliţi Sericit (mică albă secundară)
Melanocrate (femice-mafice). Minerale de culoare închisă compuse din Si, Fe, Mg±Ca	Amfiboli (Hornblendă) Piroxeni (Augit) Biotit	Amfiboli Piroxeni Biotit	Amfiboli Piroxeni Biotit Oliviną	Actinot Clorit Serpentină
	Accesorii			
Sulfuri			Pirita Sulfuri de Ni şi Co	
Oxizi	Magnetit Zircon	Magnetit Zircon Corindon	Ilmenit Cromit Spineli	
Fosfaţi	Fluorapatit		Clorapatit	
Silicaţi		Granaţi Sfen		

al dezomogenizării (diferenţieriri) prin cristalizare, sau în sfîrşit ca rezultat al diferenţierii prin dezamestec, înainte de formarea cristalelor componente ale rocilor, adică prin licuaţie.

În stadiul pegmatit-pneumatolitic se pot forma importante minerale utile silicatate, în special în pegmatitele acide (granitice). Astfel se pot forma

Scanned with OKEN Scanner

feldspaţi, cuarţ, turmalină, mice potasice, mice litinifere, beril, topaz, zircon, granaţi, apoi fosfaţi (apatit, monazit) etc. În mineralele pegmatitelor se pot acumula şi elemente rare cum sînt Be, Li, Zr, Th, U, V, La, Nb, Ce, precum şi metale ca Sn, W, Ti, Mo. În pegmatite mai puţin acide (sienitice) se pot forma corindon, compuşi cu pămînturi rare etc.

În ultimul stadiu de consolidare, *stadiul hidrotermal*, se formează minerale de cea mai mare importanţă economică şi cu cele mai variate compoziţii chimice, între care sulfuri, oxizi, unii carbonaţi şi unii fosfaţi, iar ca minerale de gangă cuarţ, silicaţi, sulfaţi etc. Concentrarea acestor minerale se face totdeauna în funcţie de temperatura soluţiilor.

În faza hipotermală, între 500 şi 300°C, se pot forma casiterit, wolframit, scheelit, aur, molibdenit, hematit, magnetit, pirotină, pirită, bismutină.

În faza mezotermală, între 300 şi 175°C, se pot forma aur, pirită, calcopirită, blendă, galenă, nichelină, cobaltină, bismutină, telururi de aur şi argint.

În faza epitermală, între 175 şi 100°C, se pot forma cinabru, stibină, realgar, auripigment, marcasită, aur, argint, telururi de aur şi argint, sulfoarsenuri, pirită, blendă, galenă, colcopirită etc.

După cum se vede, parageneza de minerale utile din stadiul hidrotermal arată temperatura la care s-au depus mineralele, iar din punct de vedere practic dă şi indicaţii economice, în sensul că dezvăluie asociaţii de minerale utile ce eventual s-ar putea găsi într-un zăcămînt şi chiar într-o anumită fază.

Minerale rezultate din exhalaţii vulcanice. Prin exhalaţii vulcanice se înţeleg toate degajările de vapori, gaze şi produse ale acestora, în legătură cu activitatea vulcanică. Unele exhalaţii se găsesc la temperaturi ridicate, altele la temperaturi sub 100°.

Se constată că nu numai vulcanii în activitate, ci şi cei stinşi produc exhalaţii care se manifestă încă mult timp după încetarea activităţii vulcanice propriu-zise. Această activitate postvulcanică este numită şi *solfatariană* pe cînd cea legată de vulcani activi se numeşte activitate *fumarolianã*.

Fumarolele se clasifică după temperatură în:

— *Fumarole uscate*, degajate de lava incandescentă cu o temperatură peste 800°. Aceste exhalaţii sînt formate în principal din NaCl, KCl, HCl, SO_2, CO_2.

— *Fumarole cu o temperatură între 400—500°*, degajate din crater şi din curgerile de lavă. Acestea au caracter acid şi sînt formate din H_2O, HCl, H_2S, precum şi din unele cloruri volatile, de exemplu NH_4Cl, $FeCl_3$ etc.

— *Fumarole cu o temperatură între 100—200°*, cu caracter mai mult alcalin, formate din NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, H_2S, SO_2 şi vapori de apă.

— *Fumarole cu o temperatură sub 100°* constituite din apă, CO_2 şi H_2S. Cînd predomină CO_2 atunci aceste exhalaţii se numesc *mofete*.

Fumarolele reprezintă produşi volatili de degazeificare a magmelor, din care unele substanţe vor sublima trecînd direct în stare cristalizată pe pereţii craterelor sau pe crăpături. Astfel de sublimate pot fi formate din NaCl, NH_4Cl, $FeCl_3$ etc. Alteori, ca rezultat al reacţiilor între gazele prezente, iau naştere minerale noi; în acest mod se poate produce hematit, prin reacţia dintre $FeCl_3$ şi H_2O, după ecuaţia

$$2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Fumarolele care conţin HCl, H_2SO_4, SH_2 pot avea o acţiune corosivă asupra rocilor cu care vin în contact. Prin această acţiune, roca este descompusă, cu formare de cloruri şi sulfaţi care pot fi dizolvaţi sau luaţi în compoziţia fumarolelor, iar silicea ce rămîne din descompunerea silicaţilor trece sub formă de opal, calcedonie sau cuarţ. Această silice este foarte solubilă în apele calde, mai ales cînd sînt alcaline, astfel că poate fi transportată şi depusă în alte părţi. Ca exemplu de descompunere a unui agregat de minerale prin acţiunea fumarolianã citãm producerea sulfaţilor de aluminiu şi potasiu (alunit).

Între principalele minerale ce apar prin acţiunea fumarolianã la Vezuviu se citează: sare (NaCl), clorurã de amoniu (NH_4Cl), cotunnit ($PbCl_2$) şi alte cloruri, sodalit—$Na_8[Cl_2\,|(AlSiO_4)_6]$, fluorinã (CaF_2), vanadinit, melaconit (CuO), cuprit (Cu_2O), hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), magnezioferit ($MgFe_2O_4$) etc. Aceste minerale se formează în timp foarte scurt sub presiunea atmosfericã. Spre deosebire de mineralele produse prin fenomene pneumatolitice, acestea au o compoziţie chimicã mai simplã.

Prin acţiunea fumarolianã, nu se produc concentraţii importante din punct de vedere economic.

Solfatarele, care sînt exhalaţii postvulcanice cu temperaturi scăzute, sînt compuse în principal din SO_2, H_2S, S (care pot sublima în mod direct) şi CO_2. Gazele sulfuroase SO_2 şi H_2S pot să depună sulf nativ, conform reacţiilor:

$$H_2S+2SO_2=H_2SO_4+2S$$

$$2H_2S+O_2=2H_2O+2S$$

$$3SO_2+2H_2O=2H_2SO_4+S$$

Depozite importante de sulf vulcanic se găsesc în Japonia, în craterul vulcanului Popocatepetl (Mexic), în vulcanii din Munţii Anzi (Chile şi Argentina), în regiunea Pozzuoli din Italia. În România se cunosc în Munţii Călimani.

Din acţiunea solfatarianã pot rezulta şi alte sulfuri, cum sînt cele de arsen (Djava).

Prin acţiunea corosivă a acidului sulfuric asupra rocilor învecinate, solfatarele dau naştere la sulfaţi în special gips, iar cînd roca atacată este feldspatică se produc alauni şi în acelaşi timp rocile pot suferi caolinizări.

5.1.4. *Dezomogenizarea (diferenţierea) magmelor*

Evoluţia unei magme de la un sistem fizico-chimic omogen la un alt sistem fizico-chimic eterogen se produce de obicei printr-o dezomogenizare (diferenţiere) în masa magmatică (soluţie-cristal). Dezomogenizarea este cauzată în principal de scăderea temperaturii. Ea produce dintr-o aceeaşi magmă faze fizico-chimice diferite, care prin cristalizare pot să dea naştere într-un acelaşi bazin magmatic la parageneze de minerale. Astfel de parageneze formează serii comagmatice.

Se poate presupune că dezomogenizarea poate să se producă atît în fază lichidă, adică înainte de a începe formarea unei parageneze, cît şi în acelaşi timp cu începutul cristalizării.

Scanned with OKEN Scanner

Apele marine sînt soluţii prea diluate pentru a putea depune în mod direct săruri. Aceste ape pot fi însă concentrate în lagune despărţite de mare printr-un prag sau printr-o barieră de nisip. În lagune concentraţia soluţiilor poate ajunge la un grad destul de înaintat, încît soluţia depune direct sărurile din ea. Acest proces de depunere se poate urmări azi în laguna Kara-Bugaz din estul Mării Caspice.

Ordinea de depunere a sărurilor din soluţia marină a fost studiată experimental, întrebuinţîndu-se apa Mării Mediterane, care are densitate 1,02. S-a constatat că prin concentrare pînă se ajunge la densitatea 1,05, precipită $CaCO_3$ şi oxid de fier. Cînd evaporarea ajunge la 37%, se depune $CaSO_4 \cdot 2HO$ iar mai departe NaCl şi $MgCl_2$. Cînd s-a evaporat 93% din apă, depozitul format este constituit în proporţie de 95% NaCl, iar soluţia rămasă conţine MgCl, $CaCl_2$, KCl, NaBr. Experienţa explică, într-o oarecare măsură, zonalitatea pe verticală în procesul de precipitare chimică.

Uneori sărurile de potasiu lipsesc din depozitele de săruri din cauză că soluţiile reziduale care conţin potasiu au fost spălate. Acolo unde se găsesc depozite de săruri de potasiu, ca la Stassfurt, se presupune că lagunele au fost complet separate de mare, astfel că şi ultimele soluţii au depus sărurile ce le mai conţineau.

Experimental s-a ajuns la concluzia că unele săruri se pot forma la orice temperatură. Altele însă se formează numai la anumite temperaturi. De exemplu, pentru sărurile din zăcămîntul de la Stassfurt s-au apreciat următoarele temperaturi de depunere

Glauberit — $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4 = 10°$
Langbeinit — $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 = 37°$
Loeweit — $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2{,}5H_2O = 43°$
Vanthoffit — $MgSO_4 \cdot 3Na_2SO_4 = 46°$
Loeweit + Glasserit — $K_3Na(SO_4)_2 = 57°$
Loeweit + Vanthofit — $Na_6Mg(SO_4)_4 = 60°$
Kieserit — $MgSO_4 \cdot H_2O$ + Silvină — KCl = 72°

Prezenţa acestor săruri ne poate da indicaţii asupra temperaturilor la care s-au format mineralele în zăcămînt.

5.3. Formarea mineralelor în faza solidă — minerale metamorfice

Spre deosebire de mineralele născute din topiturile magmatice, sau de cele născute din soluţiile apoase, se mai întîlnesc minerale care iau naştere într-un mediu solid supus unor transformări impuse de condiţiile de adîncime.

În aceste condiţii intervin factori fizici capabili ca, într-un anumit interval de timp şi spaţiu, să modifice echilibrele reticulare generate de topiturile magmatice, de soluţiile apoase, sau de factorii biotici. Adesea domeniul acestor transformări efectuate în mediul solid este influenţat şi de o fază lichidă sau gazoasă.

Scanned with OKEN Scanner

5.3.1. *Factorii care condiționează formarea mineralelor în faza solidă*

Factorii fizici care intervin în aceste condiții și care stabilesc noile echilibre denumite și metamorfice sînt următorii:

Temperatura. S-a constatat că numeroasele reacții care se petrec în mediile solide sînt rezultatul creșterii temperaturii, determinată fie de o intruziune magmatică fie de o creștere a adîncimii. La adîncimea de 10—20 km temperatura ar fi de ordinul a 250—450° iar la adîncimi mai mari este de ordinul a 700—750°C, interval în care s-ar crea condiții pentru formarea unei topituri magmatice de natură acidă.

Presiunea. S-a constatat că presiunea poate fi atribuită în primul rînd sarcinii suprapuse, crescînd cu adîncimea. Ritmul de creștere ar fi de 230—300 bari/km (în funcție de densitatea medie a acoperișului de roci). Presiunea exercitată se aseamănă, pînă la un punct, cu presiunea hidrostatică care se exercită întotdeauna într-un lichid, adică ea nu depinde de direcția în care acționează. În această situație, evident nu pot să se manifeste presiuni unilaterale, deoarece la lichide mobilitatea particulelor le compensează imediat, iar în cazul solidelor nu se poate stabili o limită exactă a adîncimii la care presiunea sarcinii devine cu adevărat hidrostatică, deoarece aceasta depinde de proprietățile mecanice ale mediului solid.

În al doilea rînd presiunea poate fi unilaterală (stress), rezultantă a trei componente ce apar ca presiuni normale pe trei plane reciproc perpendiculare. Presiunea este în măsură să exercite acțiuni importante asupra rețelelor cristalelor.

Presiunea apei. Echilibrul chimic din orice reacție în care apa participă la reacție sau este un produs de reacție trebuie să depindă de potențialul chimic al acesteia. Așa se întîmplă în oricare dintre reacțiile produse în medii solide care presupune o deshidratare. De exemplu din reacțiile de mai jos se observă că potențialul chimic al apei crește de la dreapta la stînga cînd reacțiile se produc între ortoză+sillimanit+apă și de la stînga la dreapta cînd reacțiile se produc între muscovit și cuarț:

$$\underbrace{\boxed{KAl_2[AlSi_3]O_{10}(OH)_2}}_{\text{Muscovit}} + \underbrace{\boxed{SiO_2}}_{\text{Cuarț}} \rightleftarrows \underbrace{\boxed{KAlSi_3O_8}}_{\text{Ortoză}} + \underbrace{\boxed{Al_2SiO_5}}_{\text{Sillimanit}} + \underbrace{\boxed{H_2O}}_{\text{Apă}}$$

În afară de aceasta trebuie să menționăm și faptul că dacă apa mai conține și alți componenți, de ex. CO_2, atunci trebuie luată în considerare și presiunea acestuia, care va influența cu siguranță orice echilibru chimic în care CO_2 apare fie ca substanță ce reacționează, fie ca produs rezultat din reacție. Generalizînd putem spune că în mineralogeneza în mediile solide presiunile parțiale ale altor componenți, mai ales ale celor gazoși (de ex. Cl, F etc.) pot fi și factori variabili adiționali ai sistemului.

— **Tensiunea superficială.** Reacțiile ce se efectuează în mediile solide fiind reacții eterogene, adică implicînd două sau mai multe faze solide, se produc în special pe fețele dintre aceste faze, respectiv la contactul dintre două minerale diferite sau între un mineral și o soluție. Evident că aceste procese superficiale se deosebesc întrucîtva de cele care se produc în interiorul fazei.

Scanned with OKEN Scanner

Energia liberă. În formarea mineralelor în faza solidă o deosebită importanţă prezintă şi energia liberă a reacţiilor ce se efectuează în acest mediu. Din acest punct de vedere se poate arăta că energia liberă sau potenţialul chimic al unei substanţe creşte concomitent cu creşterea presiunii, într-un ritm proporţional cu volumul său şi scade concomitent cu creşterea temperaturii într-un ritm proporţional cu entropia sa. De altfel trebuie spus că reacţiile în mediul solid privesc întreaga parageneză mineralogică a mediului şi nu numai a unui singur mineral.

Dacă pe de o parte creşterea temperaturii favorizează formarea asociaţiei de faze cu entropia cea mai mare, apoi creşterea presiunii favorizează dezvoltarea asociaţiei de minerale cu volumul cel mai mic şi cu densitate mare. Pe de altă parte, dacă creşterea temperaturii favorizează reacţiile de deshidratare, apoi densitatea mineralelor caracteristice creşte concomitent cu gradul transformării.

5.3.2. *Reacţii în faza solidă*

Faţă de cauzele geologice care produc modificările fazelor solide mineralogice existente la un moment dat într-un echilibru stabil, adică în anumite condiţii fizico-chimice, este util, în vederea importantelor concluzii şi a unor observaţii de ordin fenomenologic, să grupăm reacţiile care se produc în mediul solid în următoarele tipuri:

A. **Reacţii provocate de energia termică şi de fluidele transferate din bazinul magmatic,** factori asociaţi intruziunii şi procesului de cristalizare a magmei, cu ocazia punerii ei în loc. Aceste reacţii pot fi izochimice şi allochimice.

a. **Reacţiile izochimice** sînt reacţii care se petrec datorită numai energiei termice transferate din bazinul magmatic în mediul solid înconjurător. Aceste reacţii conduc la transformări care au loc ca urmare a unui simplu contact termic şi se petrec în cadrul aceluiaşi chimism.

Reacţiile izochimice care se produc în mediile solide ce înconjoară bazinul magmatic, într-o zonă cu grosimi variabile (*aureolă de contact*) se definesc ca *reacţii de contact cu transfer de energie termică.*

Reacţiile izochimice determinate de transferul de energie termică însă cu efecte limitate la contactul lavelor cu mediile solide de la suprafaţa scoarţei sau în enclavele pe care le includ soluţiile magmatice se numesc şi *reacţii pirometamorfice.*

b. **Reacţii allochimice,** reprezentînd transformări care se produc în mediul solid datorită transferului de fluide din bazinul magmatic cu acţiuni metasomatice în aureola de contact, sau în afara ei sau chiar asupra agregatelor de minerale consolidate mai înainte din aceeaşi topitură magmatică.

— Dacă fluidele sînt gaze rezultate din cristalizarea soluţiilor magmatice, atunci transformările mediului solid aparţin unor *reacţii pneumatolitice.*

— Dacă fluidele rezultate în urma procesului de cristalizare a soluţiilor magmatice sînt apoase şi fierbinţi şi exercită acţiuni metasomatice, atunci transformările mediului solid aparţin unor *reacţii hidrotermale.*

— Dacă fluidele sînt chiar soluţiile (topiturile) magmatice (de obicei acide) care se infiltrează printre planele mediului solid (în formaţiunile şis-

Scanned with OKEN Scanner

tuoasé), atunci se produc transformări cu caracter mixt — termic şi metasomatic. Aceste transformări mixte se datorează unor reacţii ce se produc ca urmare a unei injecţii de magmă în mediul solid. Se spune în acest caz că reacţiile au un caracter *migmatic*.

B. **Reacţii provocate mediului solid de un complex de factori.** În cadrul acestora se disting:

a. Reacţii care se desfăşoară sub acţiunea stressului, a unei presiuni litostatice mici şi a temperaturii scăzute. Aceste reacţii au loc în zonele superficiale ale scoarţei, de regulă în zonele de falii.

b. Reacţii care se produc sub acţiunea stressului şi fluidelor, de obicei în zonele de dislocare (încălecare) şi cutare a scoarţei terestre.

c. Reacţii care se produc sub acţiunea stressului, presiunii litostatice, temperaturii înalte şi a fluidelor, mai ales în zonele geosinclinale.

Trebuie observat că în cazul reacţiilor provocate mediului solid de un complex de factori, stressul este elementul principal al modificării echilibrelor mineralogice. El este acela care poate determina variaţiile factorilor fizici (temperatură şi presiune) şi care poate provoca multiple procese, între care recristalizări de minerale, structuri specifice, texturi şistuoase, foliaţii şi alte transformări mai mult sau mai puţin profunde.

C. **Reacţii provocate aproape exclusiv de temperaturi foarte înalte.** La astfel de temperaturi, paragenezele de minerale sedimentare şi eruptive sînt radical modificate, trecînd de la starea solidă la starea lichidă. Procesul are loc întotdeauna cînd temperatura se apropie de temperatura mineralului cel mai fuzibil.

În acest caz mediile solide sînt trecute la starea de topituri sau soluţii magmatice din care apoi, prin scăderea ulterioară a temperaturii, pot să ia naştere noi parageneze. Procesul a fost numit *anatexie* (*refuziune*) (de P. Eskola) sau *palingeneză* (*renaştere*) (de I. Sederholm).

Prin consolidarea unor astfel de topituri iau naştere în cele din urmă parageneze de minerale şi structuri proprii condiţiilor plutonice.

Reacţii în mediu solid cu transfer numai de energie termică (reacţii izochimice). După cum s-a arătat, prin acest fel de reacţii se înţeleg reacţiile pe care le-au suferit fie mediile solide învecinate unei intruziuni magmatice fie mediile solide de la suprafaţa scoarţei la contactul cu lave.

În mediile solide învecinate intruziunii, transformările au o intensitate maximă chiar la contact şi corespund unor reconstrucţii integrale, mineralele care se formează avînd aspect cornos (corneene), fin granoblastic sau porfiroblastic, porfiroblastele fiind constituite din cuarţ, mice, andaluzit, cordierit etc.

Presiunea care acţionează în timpul acestor reacţii este de natură litostatică şi are oarecare importanţă; stressul nu are nici o acţiune.

a. În cazul reacţiilor provocate numai de transfer de energie termică în aureola de contact, transformările au loc numai sub acţiunea temperaturii, care este cuprinsă între 400 şi 1 200° (în medie 700—800°). Trebuie remarcat însă că topiturile magmatice bazice au o temperatură mai ridicată decît cele acide, dar nu produc mediului solid aşa-numitele fenomene de contact.

Sub influenţa transferului de energie termică, mediile solide adiacente bazinului magmatic suferă simple recristalizări ale componentelor mineralogice, de regulă fără formare de noi faze. Astfel calcarul compact fin granular

Scanned with OKEN Scanner

poate trece în calcar cristalin (marmoră). Temperatura ridicată face ca energia internă a rețelelor cristaline să se mărească și prin aceasta tendința de acomodare a diferitelor cristale să crească și ea (fenomen de *granoblasteză*).

— La contact, tot în condițiile de izochimism, pot să apară uneori și faze noi, în urma reacțiilor între componentele mediului, de exemplu:

cuarț (SiO_2)+calcit ($CaCO_3$) → wollastonit ($CaSiO_3$)+bioxid de carbon (CO_2).

Reacția se petrece la circa 500° sub presiunea normală. În medii închise și în prezența CO_2 degajat, reacția se petrece la temperaturi sensibil mai ridicate depinzînd de presiunea realizată.

— De asemenea, apa prezentă în aureola de contact, ridicîndu-și temperatura ca urmare a transferului de energie termică din bazinul magmatic, poate să producă dizolvarea unor substanțe devenite instabile; ulterior recristalizează sub altă formă, depunîndu-se în alte locuri.

În ceea ce privește transferul de energie termică din bazinul magmatic, în aureola de contact se pot distinge două zone: 1) o zonă interioară, imediat apropiată de bazinul magmatic, cu o temperatură în jur de 800°C, în care apa este complet expulzată și din această cauză se formează minerale anhidre; 2) o zonă exterioară, mai depărtată de bazin, în care temperatura este mai scăzută (500°—600°C), din care apa nu se elimină complet ci poate intra în compoziția mineralelor noi formate (epidot, vezuvian).

Oricum, referindu-ne la compoziția mineralogică a mediilor solide din aureola de contact, se poate spune că multe dintre mineralele formate numai sub acțiunea unui transfer de energie termică sînt caracteristice: andaluzit, cordierit, wollastonit, grosular, vezuvian ș.a. Aceste minerale nu se formează în general din topiturile magmatice și nici nu apar în mediile solide denumite șisturi cristaline (cu excepția cordieritului), care rezultă în urma unui complex de factori printre care stresul ocupă locul principal.

b. În cazul transformărilor cauzate de transferul de energie termică în mediile solide ce constituie rocile de la suprafața scoarței, la contactul cu lavele sau în eclave incluse în soluțiile magmatice reacțiile, numite pirometamorfice, au loc într-un timp relativ scurt, la presiune joasă, dar la o temperatură în jur de 1 000°. În pirometamorfism, temperatura ridicată a lavelor, afectînd medii solide constituite din calcare și dolomite cu un conținut oarecare de SiO_2, poate conduce succesiv la formarea de tremolit diopsid, periclaz, wollastonit, spurit, larnit etc., minerale întîlnite adesea în calcare sau în dolomite.

În enclavele de calcar supuse (la suprafață) reacțiilor în fază solidă grosularul devine instabil și se transformă în asociația wollastonit și anortit.

Reacții în faza solidă provocate de energia termică și de transfer de fluide (reacții allochimice). Energia termică și aportul de substanțe fluide (emanații de gaze, fluide hidrotermale sau soluții lichid magmatice), duc la schimbarea compoziției chimice a mediului solid, care suferă modificări importante.

1. Reacțiile care au loc datorită unui aport de substanțe fluide, mai ales sub formă de gaze și vapori (cloruri, fluoruri de Fe, Zn, Pb etc.) provenite din faza pagmatit pneumatolitică a procesului de cristalizare magmatică se numesc *reacții de pneumatoliză*. Substanțele fluide sînt fie emanații acide, legate de magme granitice (aport de H_2O, F, B, compuși volatili ai metalelor

Scanned with OKEN Scanner

alcaline şi grele etc.), fie bazice legate de magme gabroidice (aport de Cl, P, Ti, H_2O etc.), fie substanţe alcalino-teroase sau alcaline.

De cele mai multe ori, reacţiile de pneumatoliză determină un proces de metamorfism. De exemplu, din acţiunea vaporilor de fluorură de fier (FeF_3) asupra calcarului rezultă oligist şi fluorină, conform ecuaţiei:

$$2FeF_3 + 3CaCO_3 = Fe_2O_3 + 3CaF_2 + 3CO_2$$

Din aceste reacţii în calcare se formează concentraţii de magnetit, hematit şi granaţi sau pot rezulta silicaţi, între care turmalină, topaz, scapolit, feldspat etc.

În România, foarte interesante reacţii de pneumatoliză pot fi observate în aureola de contact a granodioritelor din Banat (banatite), la Ocna de Fier, Dognecea, Ciclova, Oraviţa, Sasca, Moldova Nouă.

2. Reacţiile care au loc datorită acţiunii fluidelor hidrotermale asupra mediilor solide înconjurătoare şi chiar asupra rocii magmatice din care derivă fluidele pot să se producă nu numai în aureola de contact a bazinului magmatic, ci mult mai departe, în afara acestei aureole. Aceste reacţii duc la diferite fenomene de mineralizare: sericitizare, albitizare, zeolitizare, carbonatare, piritizare, hidratare etc.

3. Reacţiile care au loc datorită infiltrării (injectării) de soluţii magmatice la presiuni mari printre stratele mediului solid pot avea ca rezultat albitizarea feldspaţilor calcosodici din rocile bazice, propilitizarea rocilor andezitice (proces complex de transformare autometamorfică) sau chiar o serpentinizare în întregime a rocilor ultrabazice etc.

Adesea dintr-un bazin magmatic granitic, în stadiul de consolidare, se pot separa soluţii cu un mare conţinut în alcaline, care, pătrunzînd în mediul solid înconjurător, intră în reacţie cu mineralele aluminoase şi dau naştere la feldspaţi alcalini (potasici sau sodici), formîndu-se astfel un mediu îmbogăţit metasomatic în elemente alcaline.

Reacţii în faza solidă condiţionate de un complex de factori (stress, presiuni litostatice, temperatură şi fluide.) Factorul principal al acestor reacţii îl constituie presiunea orientată (orogenetică sau stress). Valoarea acestei presiuni în timpul falierii, cutării sau dislocării scoarţei nu a putut fi determinată direct, dar s-a stabilit că această presiune a avut un rol însemnat în diferite etape din trecutul geologic al planetei. Experimental s-a conchis, între altele, că în direcţia presiunii maxime are loc cea mai mare scădere a temperaturii de topire a cristalului şi solubilitatea lui devine maximă tocmai în acea direcţie. Din alte observaţii a rezultat că se pot modifica de asemenea echilibrele chimice şi mineralogice, cît şi structurile şi texturile mediului solid.

Presiunea orientată poate declanşa, la diverse nivele, acţiunile altor factori fizici şi chimici, din conlucrarea cărora să rezulte noi medii solide, numite *şisturi cristaline.*

Cu ocazia creării zonelor de cutare, în scoarţa terestră se poate ajunge la fenomene de încălecare (supracutare şi şariaj). În interiorul acestor zone de cutare se pot crea condiţiile necesare efectuării unor reacţii în faza solidă.

Se înţelege că în diferitele părţi ale unei zone de cutare condiţiile de temperatură şi presiune vor varia, şi mineralele ce se vor forma vor depinde de aceşti factori. În funcţie de presiunile şi temperaturile create, se pot distinge

zone de reacţii care trebuie interpretate ca fiind expresia unor transformări efectuate într-un anumit cadru fizico-chimic, astfel:

1. Zona reacţiilor efectuate la temperaturi pînă la cca 200° şi presiuni litostatice relativ scăzute şi cu stressul variabil, numită şi *epizonă*. În aceste condiţii se formează şi predomină minerale hidratate: sericit, clorit, talc, serpentină, zoizit, epidot şi grafit.

2. Zona reacţiilor efectuate la temperaturi de 200—400°C, presiuni litostatice mari şi stress în general foarte puternic, numită *mezozonă*. În aceste condiţii se formează muscovit, hornblendă, ortoză (cu totul subordonat albit), clorit, epidot. Ca minerale caracteristice stressului apar: disten, staurolit, tremolit ş.a.

3. Zona reacţiilor efectuate la temperaturi de 400—700°C, presiuni litostatice foarte mari şi stress foarte slab sau chiar absent, numită *catazonă*. În aceste condiţii se formează: biotit, hornblendă, piroxen, feldspaţi plagioclazi preponderent bazici, sillimanit şi cordierit. În această zonă se poate adăuga şi influenţa injecţiilor magmatice.

În primul caz, mediile solide cu componentele lor mineralogice prezintă deformaţii evidente, adesea fără să fi avut loc formarea unor minerale noi.

În cel de al doilea caz, după puternica influenţă a stressului se pot forma cristale noi din acelaşi mineral sau chiar alte minerale.

În zonele cele mai profunde, reacţiile în stare solidă duc la transformări fundamentale, care corespund cu reacţiile determinate aproape exclusiv de temperaturi foarte înalte. Mediile solide astfel rezultate amintesc de cele intrusive, iar domeniul în care se produc astfel de reacţii cu profunde transformări s-a denumit domeniul transformărilor *palingenetice*.

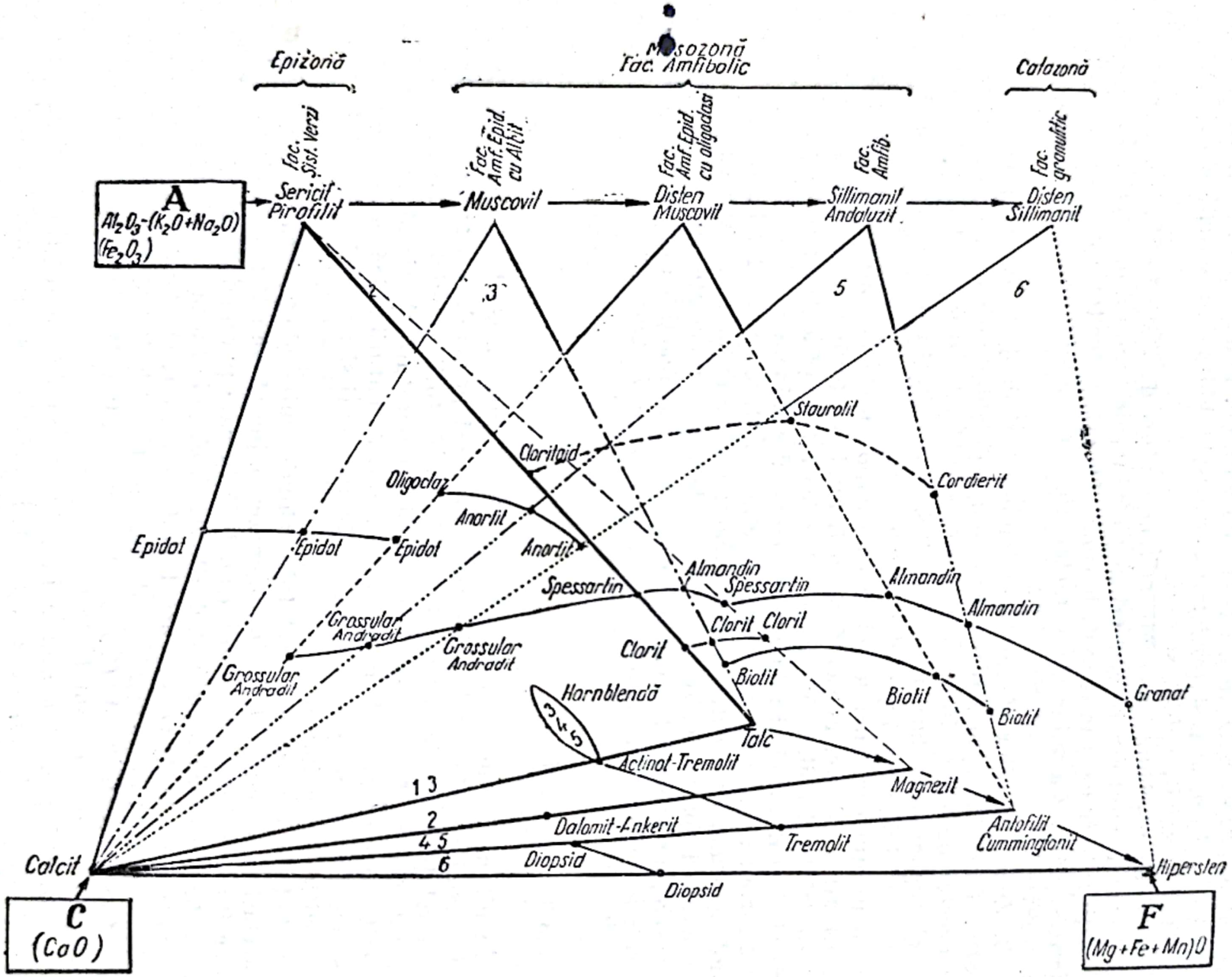
5.3.3. *Faciesuri*

În ultima vreme se utilizează, pentru explicarea şi clasificarea reacţiilor de fază solidă, principiul faciesurilor. La acest principiu s-a ajuns din observarea relaţiilor de interdependenţă dintre factorii chimici şi componentele mineralogice în funcţie de presiune şi temperatură. Faciesul caracterizînd anumite zone corespunde unor transformări de natură fizică sau mineralogică ce se efectuează în limitele aceloraşi temperaturi şi presiuni, independent de compoziţia lor chimică.

Luînd în consideraţie relaţiile chimico-mineralogice care se stabilesc în acelaşi facies mineralogic, paragenezele minerale se pot reprezenta calitativ şi cantitativ printr-o diagramă (fig. 125) în care parametrii chimici rezultaţi din analiză se notează cu simbolurile A, C, F, avînd următoarele semnificaţii: A = cantitatea de Al_2O_3 (eventual Fe_2O_3 minus K_2O+Na_2O); C = cantitatea de CaO neprinsă de CO_2; F = cantitatea de ($Mg+Fe^{2+}+MnO$). Suma $A+C+F=100$. Simbolurile A, C, F se repartizează la colţurile unui triunghi echilateral denumit triunghiul ACF.

În fig. 125 pentru a scoate în evidenţă mai bine relaţiile paragenetice existente în cadrul unui facies şi pe cele interfaciale, am suprapus triunghiurile ACF, considerînd însă comun colţul C. Prin această suprapunere triunghiurile şi-au pierdut caracterul de echilateralitate, dar dacă se păstrează parametrul

Scanned with OKEN Scanner


Epizonă
Mezozonă
Fac. Amfibolic
Catazonă
fac. Sist. Verzi
fac. Amf. Epid. cu Albit
fac. Amf. Epid. cu oligoclaz
fac. Amfib.
fac. granulitic
A
Al_2O_3-(K_2O+Na_2O)
(Fe_2O_3)
Sericit Pirofilit
Muscovil
Disten Muscovil
Sillimanit Andaluzit
Disten Sillimanit
1
3
5
6
Staurolit
Cloritoid
Oligoclaz
Anortit
Cordierit
Epidot
Epidot
Epidot
Anortit
Almandin
Spessartin
Almandin
Spessartin
Almandin
Grossular Andradit
Cloril
Cloril
Cloril
Grossular Andradit
Grossular Andradit
Biotit
Biotit
Biotit
Granat
Hornblendă
3+5
Talc
Actinot-Tremolit
Magnezit
1 3
2
Dolomit-Ankerit
Antofilit Cummingtonit
4 5
Tremolit
Calcit
6
Diopsid
Hipersten
Diopsid
C
(CaO)
F
(Mg+Fe+Mn)O

$1/n$ (în care $n=1, 2, 3$ sau 4), se obţin aceleaşi proporţii dintre componentele vîrfurilor. Această reprezentare evidenţiază variaţia vîrfurilor A şi F cu natura transformărilor epi-mezo-şi catazonale. Diagrama evidenţiază şi alte caractere, cum sînt variaţii ale compoziţiei unor minerale (de exemplu a granaţilor) în funcţie de faciesuri şi a zonelor.

S-au separat faciesuri corespunzătoare reacţiilor efectuate în mediu solid ca urmare a punerii în loc a unui bazin magmatic şi faciesuri corespunzătoare unor reacţii provocate de un complex de factori.

În primul caz se cunoaşte *faciesul sanidinic*, caracterizat printr-un puternic transfer de energie termică, presiune hidrostatică mică şi stress absent. Se întîlneşte în natură la mediile solide cu parageneză corespunzătoare rocilor efuzive cu enclave prinse în ele. În acelaşi cadru se mai cunosc *faciesul piroxeno-corneean*, cu aproximativ aceleaşi caractere fizice, şi faciesul *cordierit-antofilit*

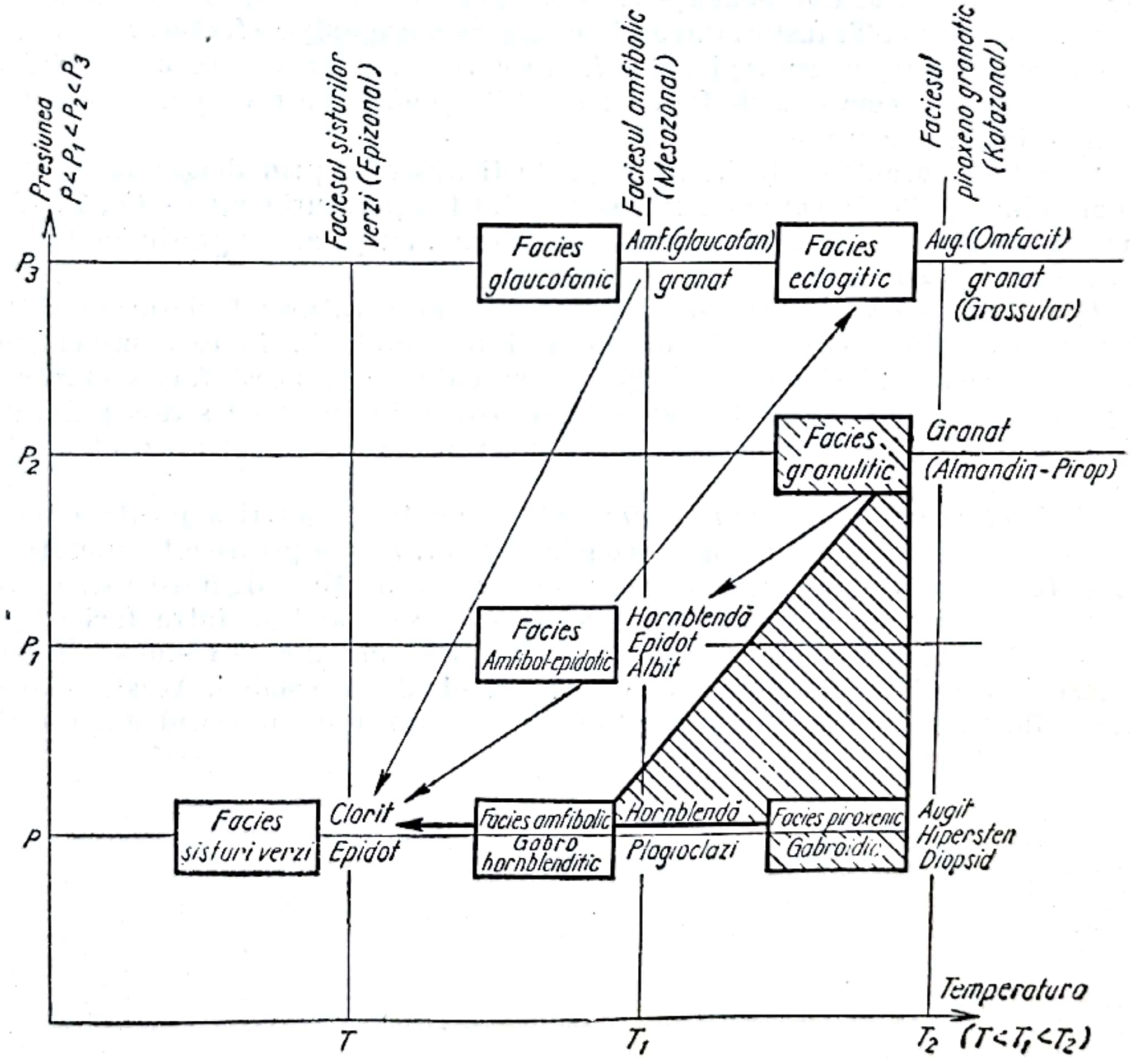


Fig. 126. Reprezentarea într-un sistem de axe rectangulare a faciesurilor, în funcţie de presiune şi temperatură.

care se caracterizează prin temperatură şi presiune hidrostatică moderate. De fapt acesta din urmă aparţine faciesului amfibolic (determinat de reacţii în mediul solid în mod complex, sub forma unui subfacies).

În cazul al doilea se cunosc o serie de faciesuri principale, care se repartizează zonelor de reacţii cunoscute în funcţie de temperatură şi presiune hidrostatică mereu crescînde (epizona, mezozona, catazona).

Faciesul şisturilor verzi, care aparţine unei zone condiţionate de presiune şi temperatură cu valori scăzute, însă în parte sub influenţa stressului (variabil). În acest facies deformaţiile ocupă un loc mai însemnat decît recristalizările.

Faciesul amfibolic, cu toate aspectele sale, aparţinînd în întregime unei zone guvernate de temperaturi şi presiuni medii, în parte şi sub influenţa unui stress puternic.

Faciesul piroxeno-granatic, aparţinînd zonei în care transformările se fac sub regimul unei temperaturi înalte, în timp ce presiunea poate să fie mai mare sau mai mică. Componenţa mineralogică este foarte apropiată de aceea a rocilor eruptive. Transformarea chimică predomină şi se efectuează într-un regim lent, pe întinderi regionale, în care reacţiile provocate de dislocări, falieri, cutări se combină de fapt cu reacţiile condiţionate de punerea în loc a unui bazin magmatic.

Orientativ problema faciesurilor poate fi ilustrată prin diagrama rectangulară din fig. 126, în care pe axa x s-au notat temperaturile critice (T, T_1, T_2) în zonele de transformări epi-, mezo- şi catazonă, iar pe axa y presiunile hidrostatice ($p<p_1<p_2<p_3$).

Din diagramă se observă mai întîi convergenţa tuturor faciesurilor către faciesul cu valori scăzute ale presiunii şi temperaturii, în care mineralele critice sînt cloritul şi epidotul, apoi divergenţa de la acest facies epizonal către faciesul amfibolitic al temperaturii critice din zona cu stress puternic (mezozonă) (T_1), şi mai departe către zona în care stressul scăzînd creşte temperatura.

Faciesul piroxeno-granulitic (*catazonal*) se poate caracteriza printr-o temperatură mare şi o presiune mică (constantă) (T_2, p) sau printr-o temperatură mare (constantă) şi o presiune mare (T_2, p_3) (injecţii, migmatitizări etc.).

Din diagramă mai rezultă şi relaţiile care se stabilesc între faciesurile create pe seama unor reacţii efectuate în faza lichidă (care au condus la parageneze caracteristice rocilor eruptive) şi reacţiile de fază solidă. Aceste relaţii sînt reflectate de triunghiul dreptunghic haşurat din interiorul diagramei.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a doua

Mineralogia descriptivă

Scanned with OKEN Scanner

Încă de foarte multă vreme s-a încercat o sistematizare a mineralelor. În primele ei începuturi aceasta s-a axat pe diferite considerații de ordin chimic. Cercetările de mai tîrziu, mai ales cele roentgenografice, au permis să se realizeze o clasificare logică, care se bazează pe legăturile dintre caracterele morfologice și structurale de o parte și proprietățile fizico-chimice ale mineralelor, pe de altă parte.

Mineralogia, bazîndu-se pe fizica corpului solid și pe cercetările privitoare la raporturile de fază ale diferitelor sisteme chimice (aliaje, sisteme oxidice etc.), a ajuns la concepții mai fundamentate asupra genezei și distribuției mineralelor în scoarța terestră și implicit asupra repartiției elementelor chimice și compușilor care apar în evoluția soluției magmatice sau în procesele exogene.

În clasificarea adoptată în această lucrare, descrierea mineralelor se face, în măsura stadiului actual al cunoașterii, după următoarea schemă: sistem de cristalizare, cu grupa spațială, parametrii de rețea, formele mai frecvente și maclele, caractere fizice, compoziție chimică, comportare la încercări pirognostice, geneză, ocurență, întrebuințări, varietăți.

Încadrată ca numerotare de capitole în cuprinsul celor două volume, clasificarea mineralelor pe clasele mari este următoarea:

6. Elemente native.
7. Sulfuri și combinații asemănătoare.
8. Haloide
9. Oxizi și hidroxizi.
10. Săruri oxigenate:
    - 10.1. Carbonați
    - 10.2. Silicați, titanați
    - 10.3. Niobați, tantalați
    - 10.4. Fosfați, arseniați, vanadați, antimoniați, nitrați
    - 10.5. Borați, uranați
    - 10.6. Sulfați, cromați, telurați
    - 10.7. Wolframați, molibdați
11. Săruri ale acizilor organici (oxalați, melați etc.).
12. Hidrocarburi.

Scanned with OKEN Scanner

6. Elemente native

În scoarţa terestră se găsesc în stare nativă aproape 40 de elemente chimice aparţinînd în special metalelor. În această clasă intră şi gazele nobile precum şi elemente care în natură se găsesc rar în stare lichidă, de ex. mercurul şi unele amalgame naturale.

Se apreciază că greutatea totală a elementelor native în scoarţa terestră nu ar depăşi cifra de 0,1% din masa întregii scoarţe.

Astăzi se cunosc o serie de fapte explicate bine prin consideraţii de natură cristalochimică (raza atomică, izomorfism, polimorfism etc.) cum ar fi de ex. cazul la elementele grupei 8. Aici se constată că Ru, Rh şi Pd sînt mai strîns legate de elementele de sub ele din sistemul periodic (Os, Ir, Pt) decît de cele care se situează deasupra lor (Fe, Co, Ni). Acest fapt are o semnificaţie deosebită, ele găsindu-se totdeauna împreună în zăcăminte formînd soluţii solide în timp ce Fe, Co şi Ni se află de obicei în mod subordonat în componenţa acestor minerale.

Elementele native se remarcă prin structuri cristaline compacte cu legături metalice, manifestînd uneori o tendinţă de trecere la legături de tip heteropolar şi van der Waals.

Elementele native care se descriu în această parte sînt:

1. Elemetnele metaloidice. Începem cu descrierea acestora pentru că studiul compuşilor metalelor presupune o iniţiere în studiul metaloidelor şi compuşilor lor.

Din examinarea sistemului periodic se observă că elementele tipic metaloide naturale aflate în scoarţa terestră aparţin coloanei IV (carbonul) şi VI (sulful, seleniul şi telurul). Acestea se deosebesc complet de elementele metalice tipice prin structurile lor cristaline şi prin proprietăţile care decurg din aceste structuri.

2. Elementele native semimetalice. Acestea aparţin coloanei V: arsenul, stibiul, bismutul. Se caracterizează în general prin reţele cubice deformate cu structuri constituite din suprapuneri de strate de atomi dispuse în foi. Proprietăţile fizice sînt într-o oarecare măsură diferite de ale metalelor tipice. În natură nu sînt întîlnite împreună şi nu formează soluţii solide în toate proporţiile decît la temperaturi ridicate cu excepţia As-Sb.

3. Elementele native metalice. Acestea aparţin coloanelor I (aurul, argintul, cuprul), II (mercurul, zincul), IV (staniul, plumbul) şi VIII (platină, iridiu, osmiu, paladiu, fier). Datorită tipului de legătură interatomică, ele au cea mai bună conductivitate electrică şi termică, au o puternică capacitate de reflexie cînd sînt şlefuite. Pot avea valenţe mai mari decît cele care rezultă din poziţia lor în sistemul periodic (Cu, Au). Au greutăţi specifice mari. Sînt foarte maleabile şi au duritate redusă.

6.1. Elemente metaloidice

Carbonul natural se găseşte în două modificaţii distincte: diamantul (β-C) şi grafitul (α-C).

Diamant (βC). Cubic: O_h^7—$Fd3\,m$; a_0=3,559 Å; Z=8 (fig. 127) şi prezintă feţele (100), (110), (430), (320), (210), (310), (111), (321), (211), (202) etc. Principalele forme prezintă însă feţele (111) şi (100), cu (110) (111) sau cu (541) etc. (fig. 128).

Cristalele sînt de obicei maclate prin hemitropie: se întîlneşte adesea tetraedrul direct combinat cu feţele tetraedrului invers, în maclă cu un individ asemenea, avînd muchiile lor încrucişate (fig. 129). Cînd feţele pozitive au o mare dezvoltare, cristalul capătă aspectul general octaedric. Adesea

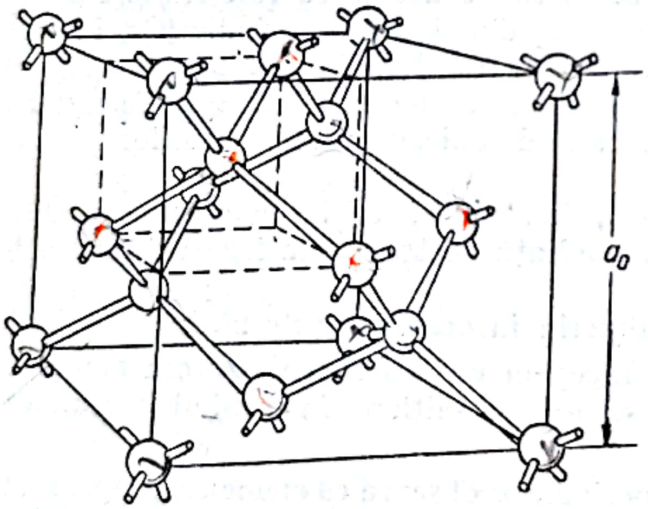


Fig. 127. Structura diamantului.

feţele cristalelor sînt curbe: aşa se întîlneşte de obicei dodecaedrul romboidal şi o maclă formată din doi hemihexakisoctaedri combinaţi cu feţe de (111), precum şi hexakisoctaedrul (fig. 128, *e*, *f*). De multe ori feţele sînt striate, avînd striurile dispuse în aşa fel încît formează o scară, ceea ce imprimă cristalului un aspect piramidal (fig. 128, *b*). Se găsesc de asemenea cristalele ale căror feţe sînt corodate: pe feţele cubului figurile de coroziune sînt patratice şi au laturile paralele cu feţele (fig. 128, *d*), în timp ce pe feţele octaedrului aceste figuri sînt triunghiulare şi dispuse invers, adică vîrfurile sînt îndreptate către laturile feţelor (fig. 128, *b*).

Scanned with OKEN Scanner

Structura diamantului este caracterizată prin legături homeopolare în coordinare tetraedrică, constituită din întrepătrunderea a două rețele cubice cu fețe centrate. Întrepătrunderea se face la 1/4 din diagonala cubului elementar (v. fig. 127). Distanța între atomii de carbon este de 1,54 Å.

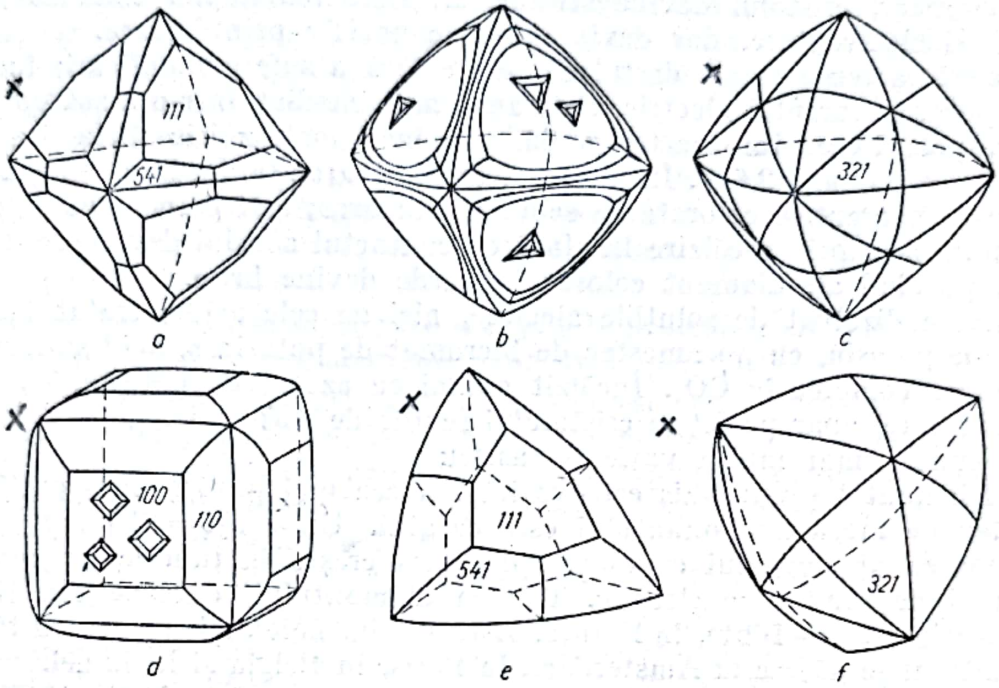


Fig. 128. Cristale de diamant:
a, b, c, d — cu dezvoltare holoedrică; *e* și *f* — cu dezvoltare tetraedrică.

Considerînd rețeaua diamantului după A^3 constatăm că ea este formată din plane paralele cu fața (111) (fig. 127), în care atomii de carbon se închid în inele hexagonale ale căror laturi fac între ele unghiuri de 109°28′. Acest fapt explică forma și clivajul octaedric al diamantului, foarte important în tehnica de tăiere a sa.

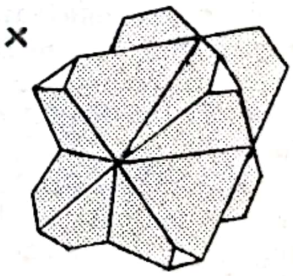


Fig. 129. Macla diamantului.

Diamantul are luciu propriu puternic, numit adamantin. De obicei este transparent, uneori translucid și chiar opac, incolor, gălbui roșietic, cenușiu, brun, verzui, albăstrui sau chiar albastru și negru. Colorațiile sînt de multe ori datorită impurităților.

Clivează mai ușor după fețele de octaedru (111). Spărtură concoidală, fragil. Duritatea (=10) este mai mare pe fețele (100) decît pe fețele (111). Gr. sp. 3,5—3,6, variabilă după origine și culoare.

Refrigență foarte ridicată și dispersie foarte puternică. Indicele de refracție mediu 2,42 (n=2,407 pentru roșu și 2,465 pentru violet). Foarte transparent pentru razele X, chiar în lame foarte groase; acest fapt îl distinge net de imitațiile din sticlă. Prezintă cîteodată o birefrigență puternică, care pare a fi datorită numeroaselor incluziuni sau efectului unei mari presiuni la care

a fost supus cristalul. Devine fosforescent prin insolație. Astfel, expus direct razelor solare timp de o oră și apoi introdus repede într-o cameră obscură, diamantul emite o lumină foarte vie timp de aproximativ 20 minute. Același efect, însă mai puțin intens, se poate obține cu ajutorul luminii arcului electric. Prin frecare energică devine fosforescent pentru puțin timp. Introdus în tubul Geissler, cristalul devine strălucitor. Este foarte rău conducător de căldură și electricitate, dar devine electric pozitiv prin frecare.

Rezistă la temperaturi destul de înalte fără a suferi modificări; încălzit la temperatura arcului electric, se transformă imediat într-o masă poroasă, avînd aspectul cocsului, foarte fragilă, care încă poate zgîria sticla și a cărei densitate este numai 2,678. În flacără oxhidrică arde fără a lăsa cenușă. Prin încălzire, diamantele colorate își schimbă culoarea; astfel un diamant puțin colorat în brun prin încălzire în afară de contactul aerului devine de un roz intens, pe cînd alt diamant colorat în verde devine brun.

Nu este dizolvat de soluțiile alcaline, nici de cele acide; tratat însă cu azotat de potasiu, cu un amestec de bicromat de potasiu și acid sulfuric, se transformă complet în CO_2. Încălzit numai cu azotat de potasiu, după un timp oarecare, apar pe fețele cristalului semne de coroziune.

Se cunosc mai multe varietăți astfel:

1. Diamantul propriu-zis este varietatea cea mai pură și mai prețioasă. Unitatea de masă a diamantului este caratul. Un carat = 215 mg.

Valoarea diamantului ca piatră prețioasă crește în funcție de numărul fețelor și de gradul de șlefuire. Tăierea diamantului, datează din timpul lui Mazarin (1642—1661), în Franța. Astăzi principale ateliere pentru tăierea diamantului se găsesc la Amsterdam, la Paris, în Belgia și în Israel.

Diamantul se poate tăia în două forme: în rozetă și în briliant. Tăierea în rozetă se face de obicei pe diamante de calitate inferioară, iar în briliant se taie diamante de calitate superioară ca formă și transparență.

2. *Bort* sau *Ballas* este o varietate de diamant cu structură radiară. Se găsește sub forme rotunjite, însă cu o duritate mai mare decît a diamantului propriu-zis. Se întrebuințează sub forma unei pulberi numită „Egrize" pentru lustruirea însăși a diamantului.

3. *Carbonado* sau *diamantul negru*, din cauza impurităților și mai ales a grafitului, este opac și se găsește în formă de bucăți mai mult sau mai puțin rotunjite ce au cîte o dată mărimea unui măr. Are aproape aceeași duritate ca și bortul. Se întrebuințează la construcția coroanelor cu diamante pentru forare.

Diamantul fiind una dintre cele mai prețioase pietre este căutat cu mult interes în toate țările lumii; cu toate acestea nu se găsește decît în anumite regiuni. Primele zăcăminte de diamant din lume au fost depozitele aluvionare din India, care au furnizat un mare număr de diamante, din care unele cu o claritate și o putere de refracție extraordinară. Aici au fost găsite diamante de culoare albăstruie, unice.

Ulterior au fost descoperite zăcăminte aluvionare în Brazilia în torentul Ribeiro-Manso, în împrejurimile orașului Diamantina.

Mai tîrziu au fost descoperite zăcămintele din Brazilia în provinciile Minas-Geraes și Bahia. În provincia Minas Geraes, diamantele au fost găsite în gresii cuarțoase (itacolumit) și în șisturi cu oxid feric (itabirit). În provincia

Scanned with OKEN Scanner

Bahia s-a găsit mai ales mult Carbonado sub formă de fragmente pînă la 1 000 carate în nisipuri care mai conţineau ortoză, diaspor, zircon etc.

Zăcămintele din Republica Sud-Africană, descoperite în 1866, au dat diamante de foarte bună calitate dintr-o parageneză primară. Aici principalele mine diamantifere sînt la Kimberley, De Beer, Bultfontein, Dutoitspan etc. Diamantele apar în coloane vulcanice explozive (pipes) în roca numită *kimberlit*. Aceasta este o rocă peridotitică serpentinizată, porfirică. O parte din granatul conţinut în această rocă are culoare roşie închisă (pirop) şi se numeşte *caprubin*.

Ca geneză diamantul este de origină magmatică, găsindu-se cristale rupte, concreşteri de diamant cu grant sau incluziuni de diamant în elemente feromagneziene. Originea magmatică este indicată şi de prezenţa sa în meteorite şi în unele roci peridotitice. De asemenea, unele cromite rezultate prin diferenţiere magmatică conţin mici cristale de diamant.

Diamantul se mai poate produce şi prin alte procese decît cele de diferenţiere magmatică. Se cunosc diamante şi în unele pegmatite.

Zăcăminte primare de diamant se mai găsesc şi în alte regiuni, însă de mai mică extindere. Astfel se găsesc diamante mărunte în kimberlitele din Tanzania. Mari cantităţi de diamante ce s-au exploatat în ultimul timp în Congo provin din aluviuni. Zăcămîntul primar al acestora se găseşte în diabazele amigdaloide de la Buschiomaio.

Alte zăcăminte primare se găsesc la Tulameen în Columbia.

În afară de aceste zăcăminte se mai găsesc încă diamante în China, Australia (în diabaze), California, precum şi în Siberia (Iakuţia); acestea din urmă, descoperite în anul 1954, reprezintă marele rezervor al viitorului. Recent s-au recunoscut diamante în bazinele Niprului şi Bugului (U.R.S.S.).

În ultimii 20 de ani s-au mai descoperit zăcăminte aluvionare de diamant cu granule de dimensiuni mici (pînă la 20 carate) în Congo, Angola, Guineea, Tanzania, Venezuela. Nu de mult s-au recunoscut diamante precum şi roci de tip kimberlitic în aluviuni ce conţin granatul specific la poalele podişului Boemiei.

În anul 1969 producţia mondială de diamante naturale a fost de 44 milioane carate.

Dintre diamantele cele mai mari şi mai frumoase cunoscute pînă în prezent se citează: Regentul (136 carate) expus în Muzeul Luvru; Koh-i-noor („muntele de lumină") (de 103 carate) aparţinînd coroanei Angliei; Marele Mogul (250 carate); Orlov (195 carate); Victoria (188 carate); Excelsior (971 carate), Tiffanny (125 carate), Sancy, Steaua Sudului şi Florentinul, diamante celebre pentru frumuseţea lor, însă mai mici.*

Întrebuinţările diamantului sînt cunoscute. În afară de folosirea sa în bijuterie, cînd este foarte transparent, el se întrebuinţează pentru tăierea sticlei şi în industria prelucrătoare a metalelor. Diamantul negru se întrebuinţează pentru fabricarea uneltelor ce servesc la prelucratul rocilor dure, la executarea găurilor pentru mine, la coroanele sapelor de foraj ş.a.

---

* Pentru amănunte a se vedea lucrarea *Pietre preţioase*, de V. C. Papiu şi G. Mastacan, Editura ştiinţifică, 1973.

Scanned with OKEN Scanner

Grafit — αC. Hexagonal (cu rețeaua ca în fig. 130, *a*) prezentînd forme compuse din fețele $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}3)$, $(11\bar{2}1)$, (fig. 130, *b*, *c*).

Se cunosc două varietăți structurale: 1) structura $2H$, în care planele rețelei se succed în ordinea 1 2 1 2 1 2 (fig. 131, *a*) cu simetrie hexagonală; 2) structura $3R$ în care planele rețelei se succed în ordinea 1 2 3 1 2 3 imprimînd simetria romboedrică (fig. 131, *b*).

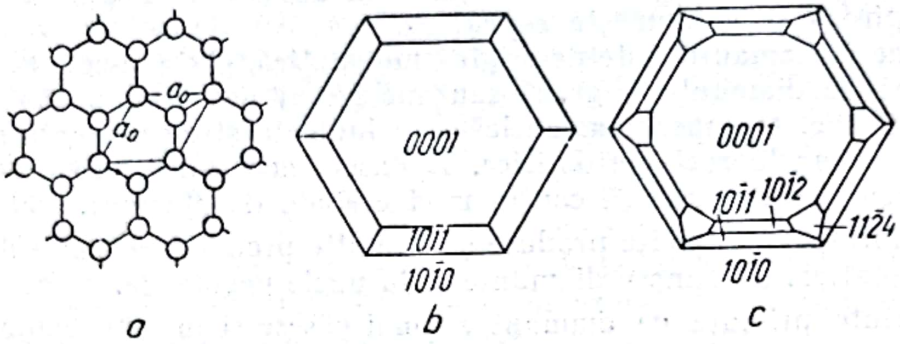


Fig. 130. Rețeaua grafitului și lamele de grafit:
a — rețea în plan; *b* și *c* — lamele paralele cu (0001).

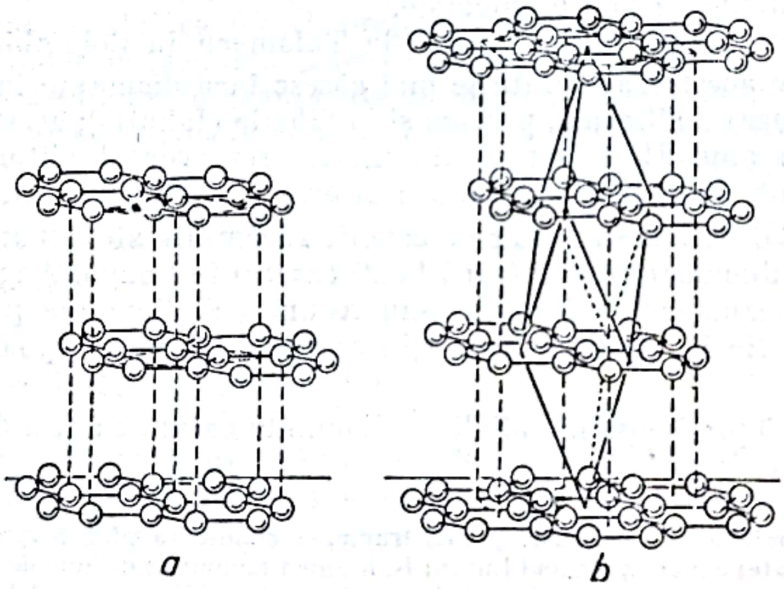


Fig. 131. Structura grafitului:
a — structură $2H$; *b* — structură $3R$.

Structura $2H$ apare mai frecvent; nu sînt însă rare nici concreșterile paralele după bază ale ambelor structuri.

Grafitul $2H$ aparține grupei spațiale D^4_{6h}-$P6_3/mmc$, cu $a_0=2{,}46$ și $c_0=6{,}708$ Å; $a:c=1:2{,}727$; $Z=4$.

Grafitul $3R$ aparține grupei spațiale D^5_{3d}-$R\bar{3}m$, cu $a_0=2{,}46$ și $c_0=10{,}062$ Å $a:c=1:4{,}090$; $Z=6$.

Morfologic, în afară de cel aflat în meteoriți, grafitul se prezintă numai în forme hexagonale cu raportul $a:c=1:2{,}727$. Clivează perfect după

Scanned with OKEN Scanner

bază, care prezintă striuri paralele cu muchia $(10\bar{1}1)/(0001)$ (fig. 132). În lamele subțiri este flexibil.

Moale, unsuros la pipăit. Culoare cenușie ca fierul sau neagră. Luciu metalic. Urmă neagră. Bun conducător de electricitate și căldură. Duritate 0,5—1. Gr. sp. = 2,09—2,23.

Infuzibil la suflător; arde în oxigen mai greu decît diamantul, lăsînd o cenușă care de multe ori este feruginoasă. Neatacabil de acizi. Un amestec de bicromat de potasiu și H_2SO_4 îl transformă în CO_2. Soluția de $KClO_3 + HNO_3$

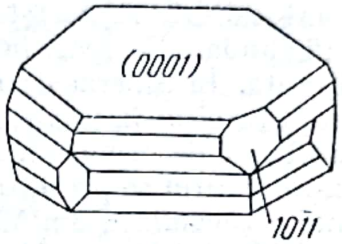


Fig. 132. Striuri paralele cu muchia $(10\bar{1}1)/(0001)$ la grafit.

conduce la formarea acidului grafitic $C_{11}H_4O_5$. Umectate cu HNO_3 și încălzite în capsule de platină unele grafite se umflă iar altele se afinează.

Diamantul supus la temperatura arcului electric se transformă în grafit. S-au făcut numeroase încercări de a transforma invers grafitul în diamant. Se știe că în metalurgia fierului, excesul de cărbune dizolvat la temperatură înaltă de fonta topită se separă sub formă de lamele de grafit. Experiențele lui Moissan au pus bazele obținerii diamantului cristalizat din grafit. Este cunoscută prezența grafitului și în meteorite. De exemplu, în meteoritele găsite la Tolucca (Peru) și la Canyon Diablo în Arizona conțin cristale de grafit sau chiar de diamant. Plecînd de la aceste constatări Moissan a încălzit fierul topit conținînd carbon la temperatura arcului electric și l-a răcit brusc prin introducere de apă. Carbonul dizolvat în fier la temperatura înaltă, prin răcire bruscă, s-a separat de dizolvantul său. Din cauza păturii solide de la suprafață și a contractării prin răcire, separarea se făcea sub presiune așa de mare încît carbonul a cristalizat sub formă de diamant.

Astăzi transformarea grafitului în diamant se face la scară industrială. Diamantele sintetice se utilizează cu succes pentru prelucrarea a însăși diamantelor naturale sau a altor pietre prețioase, ascuțirea celor mai variate scule din aliaje bune pentru așchierea metalelor.

Grafitul este carbon mai mult sau mai puțin pur, după cum rezultă din analize făcute pe sorturi din diferite regiuni:

	C%	Cenușă	Substanțe volatile %
Ural, zăcămînt Alibert	94,03	5,25	0,72
S.U.A., Cumberland	91,55	7,35	1,10
Brazilia, Ceara	77,15	20,30	2,35
România (Baia de fier) concentrat prin flotații	67,00	30,00	0,3

În general grafitul se poate forma prin metamorfism regional din resturile cărbunoase, sau la contactul unor mase eruptive cu formațiuni cărbunoase.

Sub formă de mase compacte, lamelare, fin solzoase sau baccilare se găsește și în granite, gnaise, micașisturi. Pare a rezulta în unele locuri ca *schungit*,

din transformarea cărbunelui de pămînt. La Ovifak în Groenlanda se găseşte în roci bazaltice asociat cu fier nativ.

În România se întîlneşte în şisturile cristaline cu grafit în Carpaţii Orientali, de ex. în seria epimetamorfică de Tulgheş, apoi în Munţii Rodnei şi în Munţii Bistriţei. Şisturi grafitoase sînt cunoscute în Carpaţii Meridionali, în seriile metamorfice din Munţii Perşani, Păpuşa, Făgăraş, Cibin; se exploatează la Polovraci-Novaci. În Munţii Apuseni se întîlnesc şisturi grafitoase în formaţiunile cristaline din Trascău, Gilău etc. În roci sedimentare paleozoice dinamometamorfozate se întîlneşte în M-ţii Retezat, Vâlcan şi Parîng.

Grafit de bună calitate se găseşte în Anglia la Borrowdale, în Norvegia la Arendal, în Finlanda la Pargas, în Urali (U.R.S.S.), în Austria, în R.F.G. la Passau, în Franţa. În Siberia de Est, la Batugoe lîngă Irkutsk se găsesc zăcăminte de grafit rezultat în urma metamorfismului. În Sri-Lanka se exploatează grafit din filoane de pegmatit. În alte locuri unde rocile au fost supuse cutărilor puternice grafitul se prezintă cu structura solzoasă. În Statele Unite se găseşte în multe zăcăminte din Massachussets şi Connectituct, la Ticonderoga (în statul New York), apoi în Pennsylvania la Mausell.

Grafitul se întrebuinţează la fabricarea creioanelor. Cînd este pur, este suficient a-l tăia în baghete şi a-l introduce în cilindre de lemn pentru a obţine creioane. Cînd este impur, se aduce în stare de pulbere şi se spală cu apă; grafitul rămîne în suspensie pe cînd impurităţile se depun. Pulberea de grafit astfel obţinută este aglutinată şi comprimată sub formă de baghete.

Grafitul amestecat cu argila refractară serveşte la fabricarea creuzetelor ce se utilizează la elaborarea oţelurilor. La introducerea în uleiuri lubrifiante şi în vopsele. Se mai foloseşte la fabricarea chiturilor şi a electrozilor, apoi la reactoarele atomo-electrice etc.

Sintetic se obţine, în cantităţi industriale, din carbon amorf. Este un important component al cocsului tehnic.

Quisquieitul este o varietate compusă aproape numai din carbon, cu ceva sulfură de vanadiu. Cunoscută din zăcămîntul Minasragra din Peru.

În ultimul timp grafitul natural se înlocuieşte cu cel sintetic, care se obţine din carbon la temperatură mai mare de 2 000°C sub presiune atmosferică.

Sulf — S. Se prezintă în trei modificaţii polimorfe.

Modificaţia α-sulf cristalizează în sistemul ortorombic clasa bipiramidală D_{2h}^{24}-*Fddd*, $a_0=10{,}44$, $b_0=12{,}845$; $c_0=24{,}37$ Å, $a:b:c=0{,}813:1:1{,}897$. Prezintă structură moleculară foarte complicată, heterodesmică (fig. 133), caracterizată prin legături homeopolare între atomii moleculei şi prin legături Van des Waals între molecule. Moleculele sînt formate din 8 atomi legaţi în inele cu laturile frînte, făcînd un unghi de 105° între legături. Paralelipipedul elementar cuprinde 16 asemenea molecule S_8 (deci 128 atomi pentru fiecare paralelipiped). Ruperea moleculelor şi legarea lor în continuare conduce la structuri catenare (sulf amorf).

Prezintă feţele: (001), (100); (010), (110), (101), (011), (013), (111), (112), ($1\bar{1}2$), (114), (221), (331) (fig. 134). Combinaţiile cele mai importante aparţin piramidei simple sau combinată cu brahipinacoidul, cu pinacoidul bazal,

Scanned with OKEN Scanner

brahidoma sau cu prisma. Se găsesc şi combinaţii care dau naştere altor forme mai complicate şi mai ales unor cristale cu forme sfenoedrice sau disfenoedrice prin dezvoltarea feţelor (113) sau (111). Macle se întîlnesc mai rar după (101), cît şi după (011) (110) şi (111). Feţele (101) sînt de obicei mate şi prezintă asperităţi.

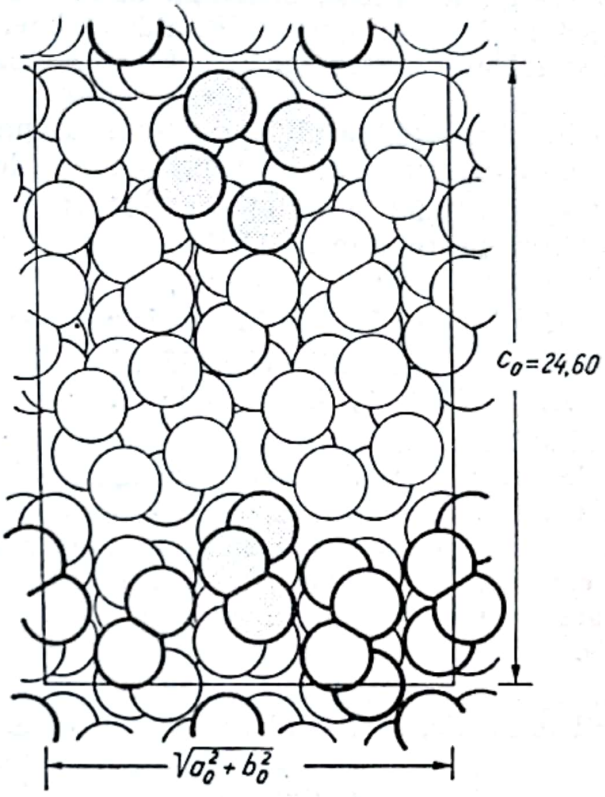


Fig. 133. Structura moleculară a sulfului.

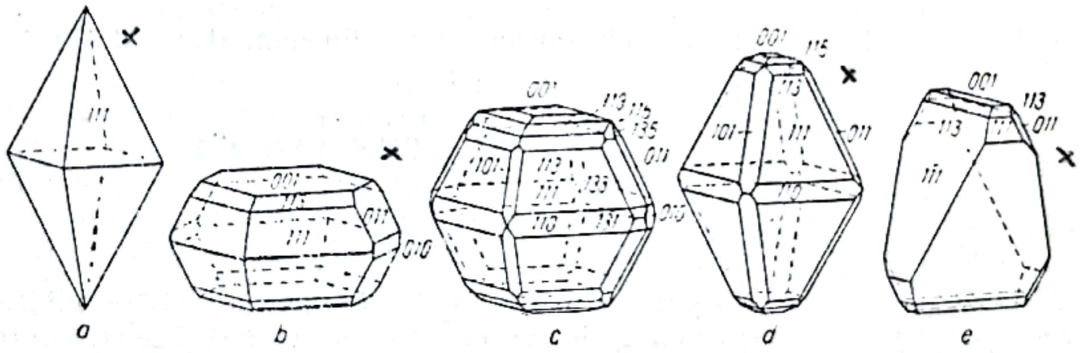


Fig. 134. Cristale de α-sulf:
a, b, c, d — cu forme şi feţe diferite; *e* — cristal disfonoedric (Sicilia).

Se mai găseşte compact în mase rotunjite, cruste sau pulverulente. Pe feţele cristalelor luciul este adamantin, pe cînd pe feţele de clivaj sau în spărtură luciul este răşinos. Transparent sau translucid. Culoare „galbenă de sulf", galben de pai, galben de miere, sau galben brun. Cînd este impur, poate fi: cenuşiu, verzui, roşietic. Pulberea galbenă. Clivaj imperfect. Spărtură con-

Scanned with OKEN Scanner

coidală. Duritatea 1—2. Casant. Gr. sp. 1,9—2,1. Birefringență foarte puternică. Planul axelor optice este (010). Bisectriţa pozitivă este verticală $2V=69°$.

Rău conducător de electricitate, devine negativ prin frecare. La presiunea ordinară se topeşte la 108°; temperatura de fuziune creşte cu presiunea (la presiunea de 792 at este de 140°). Se aprinde la 270°, arde cu flacără albastră şi se transformă în SO_2. Insolubil în apă, solubil în terebentină şi petrol, foarte solubil în cloroform şi sulfura de carbon. Prin evaporarea lentă a acestor soluţii sulful cristalizează cu aceleaşi forme ca şi în natură.

Modificaţia β-sulf rezultă prin topire la peste 95°C şi răcire lentă. Cristalizează de obicei în prisme subţiri monoclinice (fig. 135, *a*) clasa prismatică C_{2h}^5-$P2_1/a$; $a_0=10{,}92$, $b_0=10{,}98$, $c_0=11{,}01$ Å. $\beta=96°44'$; $Z=6$ mol · S_8. Duritate=1,98. Se topeşte la 119°.

Modificaţia γ-sulf, numită „rosickyit" se prezintă în prisme aciculare, fiind monoclinic-prismatic (fig. 135, *b*): C_{2h}^4-$P2/c$. $a_0=8{,}50$, $b_0=13{,}16$, $c_0=9{,}29$ Å, $\beta=124°49'$; $Z=4$ mol · S_8.

Cînd sulful apare transparent el este pur; cu toate acestea s-au găsit în cristalele provenind din Sicilia incluziuni lichide conţinînd NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$. Cînd este colorat în cenuşiu, conţine argilă iar cînd este colorat în portocaliu este amestecat cu sulfură de arsen, care poate ajunge pînă la 18%. Poate conţine, de asemenea, substanţe bituminoase, telur, seleniu (volcanit= varietate de sulf seleniferă, roşie portocalie frecventă în insulele Lipari şi Hawai).

Ca depunere solfatariană sulful se găseşte în regiuni vulcanice la Popocatepetl în Mexic, în Islanda, la Pozzuoli ş.a. În România cu această geneză se găseşte la Puturosul, la Turia (Tg. Secuiesc) în craterul Călimanilor, la Gura Haitii, Retitiş, Neagra Sarului.

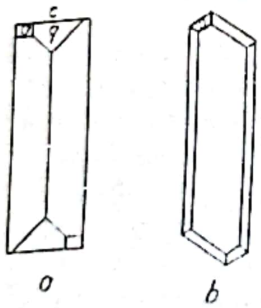


Fig. 135. Cristale de monoclinice de sulf: *a* — cristal monoclinic de β-sulf; *b* — cristal monoclinic de γ-sulf (rosickit), proiecţie pe faţa (010).

Sulful solfatarian rezultă din emanaţiuni de H_2S ale vulcanilor, prin reacţia:

$$2H_2S+2O_2=2H_2O+SO_2+S \text{ sau}$$

$$H_2S+2SO_2=H_2SO_4+2S$$

O parte din SO_2 (anhidrida sulfuroasă) se oxidează în prezenţa aerului şi a vaporilor de apă şi se transformă în acid sulfuric cu depunere de S conform reacţiei: $3SO_2+2H_2O=2H_2SO_4+S$.

Sulful se găseşte în formaţiuni terţiare, de multe ori în relaţie cu formaţiuni gipsifere din care se admite că provine printr-un proces chimic natural de reducere, în prezenţa bitumenelor şi a umidităţii. Acesta este lipsit de seleniu. Se găseşte impregnînd marne, calcare marnoase sau sub formă de vinişoare, cuiburi, geode; uneori este însoţit de celestină, de mai multe ori însă de gips şi de calcit sau aragonit. Zăcămintele astfel formate se numesc *solfare*.

Scanned with OKEN Scanner

Sub această formă se găsește în Sicilia, în Franța, Jugoslavia, Polonia, Spania etc.

În România apare la Vărbilău, Pucioasa (Prahova) și Năeni (Buzău) în stratele gipsifere ale Helveţianului etc.

Se admite că gipsul (sulfat de calciu) din solfatare este redus prin acțiunea hidrocarburilor, în sulfură de calciu. Aceasta, în contact cu aerul și cu anhidrida carbonică din aer, se descompune cu dezvoltare de H_2S și cu formare de carbonat de calciu. Hidrogenul sulfurat acționînd apoi asupra monosulfurii de calciu poate da naștere la polisulfuri de calciu. În fine, polisulfurile, sub influența CO_2 din aer, se transformă în carbonat de calciu (calcit, local aragonit) și sulf, care apoi se pot depune împreună. Sub această formă se găsește sulful în Sicilia.

Depozite de sulf se pot forma și sub directa acțiune a organismelor. În bazinele închise sulfații pot fi reduși de resturile organice, rezultînd H_2S, care sub acțiunea unor bacterii sulfuroase este oxidat, iar sulful rezultat poate fi încorporat în masa organismului. Oxidarea poate merge pînă la formarea H_2SO_4, care pînă la urmă formează sulf. În apa Mării Negre cantitatea de H_2S crește cu adîncimea.

Sulful mai poate rezulta și prin alterarea unor sulfuri, cum sînt pirita, mai rar galena și blenda, sub formă de fine pojghițe sau cruste mai groase. Se depune și din izvoare termale sulfuroase de suprafață, prin oxidarea atmosferică a H_2S combinată cu acțiunea biotică, ca de ex. la Tușnad Băi, Mureșenii Bîrgăului, Băile Herculane etc.

Principalele zăcăminte de sulf sînt:

Solfatarele de la Popocatepetl din Mexic, de unde se exploatează sulf depus de mult timp și unde se constată formarea actuală a sulfului provenind din emanațiile craterului (1 tonă pe fiecare zi).

Solfatarele din Islanda, lîngă Rey Kjalid, care dau o mare cantitate de sulf și care sînt exploatate.

Zăcămintele de sulf din Sicilia de la Agrigento și Caltanisetta în Pliocen superior.

Formațiunile sulfuroase (solfariene) sînt de obicei foarte bogate în hidrocarburi (petrol, asfalt, gaze), care provoacă adeseori explozii la fel ca și în minele de cărbuni. Principalele solfare sînt acele de la Giordano, Muglia, Virdilio și Giona. În această din urmă solfară se găsesc foarte frumoase cristale de sulf asociate cu celestină, calcit, aragonit. Bitumele sînt atît de abundente în acest solfar, încît curg în galeriile de exploatare.

Alte zăcăminte de sulf solfarian se află în Spania, în Grecia, în U.R.S.S. (la Gourdak, Șorsu și Kara-Kum ș.a.), în Franța, în Statele Unite (statul Utah la Cove Creck, în California, la Geiserul de la Napa și în parcul Yellowstone, ca depus din fumarole).

Sulful este întrebuințat la fabricarea acidului sulfuric, la fabricarea sulfurii de carbon în industria hîrtiei, la albirea lînei, la fabricarea chibriturilor, la fabricarea diverselor produse farmaceutice, la fabricarea celulozei În agricultură se folosește ca îngrășămînt pentru unele soluri, și în viticultură.

Producția mondială de sulf se cifra în 1968 la 35 mil. tone, în care intra și cel recuperat.

Scanned with OKEN Scanner

Seleniu — Se. Dintre diferitele modificaţii ale seleniului sînt de remarcat *modificaţia trigonal-trapezoedrică* (γ), cu D_3^4; $Z=3$, $a_0=4{,}34$, $c_0=4{,}95$ Å (izotip cu telurul trigonal) şi *modificaţia monoclinică*: C_{2h}^5, $a_0=12{,}8$, $b_0=8{,}1$, $c_0=9{,}3$ Å; $\beta=93°$.

Modificaţia trigonală are duritatea 2 şi gr. sp. 4,81. Este aproape opac. Luciu metalic. $n_0=3$ $n_e=4{,}04$.

Puţin răspîndit; se cunoaşte în platoul Colorado şi sub formă de cruste pe unele minerale din Arizona. Cantităţi notabile de seleniu conţin adesea unele sulfuri ca de ex.: blenda, galena, pirita, calcopirita şi chiar sulful nativ.

Se întrebuinţează la fabricarea celulelor fotoelectrice, ca decolorant în industria sticlei etc.

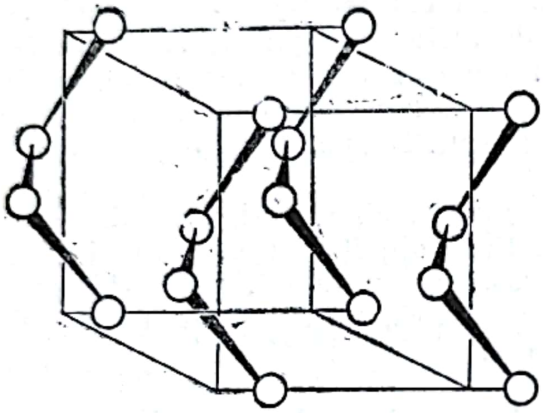


Fig. 136. Structura uni cristal de telur.

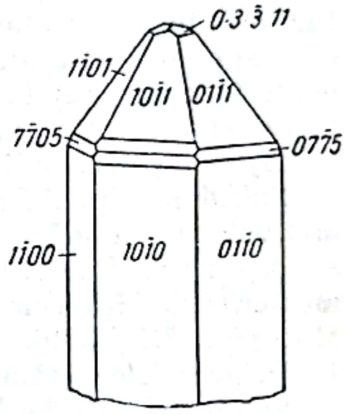


Fig. 137. Cristal de telur.

Telur — Te. Romboedric-trapezoedric, cu structura ca în fig. 136; D_3^4; $a_0=4{,}44$, $c_0=5{,}91$ Å; $a:c=1:1{,}330$. Prezintă feţele $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(01\bar{1}2)$, (0001), $(10\bar{1}0)$, şi mai rar $(11\bar{2}1)$ (fig. 137, *a*, *b*). Principalele combinaţii sînt feţele de $(10\bar{1}1)$ cu (0001), care se găsesc şi la cristalele din ţara noastră la Zlatna. Cristalele au adesea aspect prismatic. Telurul poate fi compact sau cu structură fibroasă sau granulară.

Luciu metalic. Opac. Culoare alb de staniu sau de argint. Clivează uşor după $(10\bar{1}0)$. Duritatea 2—2,5. Gr. sp. 6,1—6,3.

La suflător se topeşte uşor şi colorează flacăra în verde. Pe cărbune fumegă puternic şi dă un depozit alb înconjurat de o aureolă roşie. În tub deschis dă un slab sublimat alb, fuzibil în picături incolore. Încălzit cu acid sulfuric concentrat, se dizolvă într-o soluţie cu o coloraţie deosebit de roşietică; diluată cu multă apă, soluţia se descompune dînd un precipitat pulverulent cenuşiu închis de telur. Acidul azotic îl transformă uşor în anhidridă teluroasă.

În România se întîlneşte la Zlatna, Faţa Băii, Săcărîmb, Ruda Barza, Stănija, Techerău, Dealul Fericelii, Oraviţa (asociat cu aur, telururi de aur, pirită, cuarţ etc.).

Se cunoaşte în S.U.A. (Colorado), la Red Cloud Mine, în California (Calaveras), în Australia în districtul Ballarat şi la Mountain Lion (*lionit*), în Chile, în Africa de Sud (Transvaal), Insulele Fiji etc.

Scanned with OKEN Scanner

Telurul nativ conţine de la 55 la 98% telur; el este impurificat cu sulf, seleniu, fier, aur, argint.

Telur-Seleniu (Te, Se) este o varietate cristalină mixtă cu aproximativ 30% Se, întîlnită în Honduras.

6.2. Elemente semimetalice

Următoarele trei elemente native: arsenul, stibiul (antimoniul) şi bismutul sînt semimetale. Toate au luciu metalic şi densitate mare. Toate cristalizează în acelaşi sistem prezentînd pînă şi aceleaşi forme şi acelaşi clivaj. Formează o serie izotropă aparţinînd clasei ditrigonale-scalenoedrică. Structural au reţele care posedă cîte 8 atomi pentru fiecare celulă elementară şi aparţin celulei de tip NaCl deformată D^5_{3d}. (fig. 14, *a*, *b*). Prezintă clivaj bazal. Raportul $a : c$ are următoarele valori: 1 : 1,4013 la arsen, 1 : 1,3236 la stibiu, 1 : 1,3036 la bismut.

La subgrupa acestor elemente în literatura mineralogică mai sînt citate tantalul şi zincul.

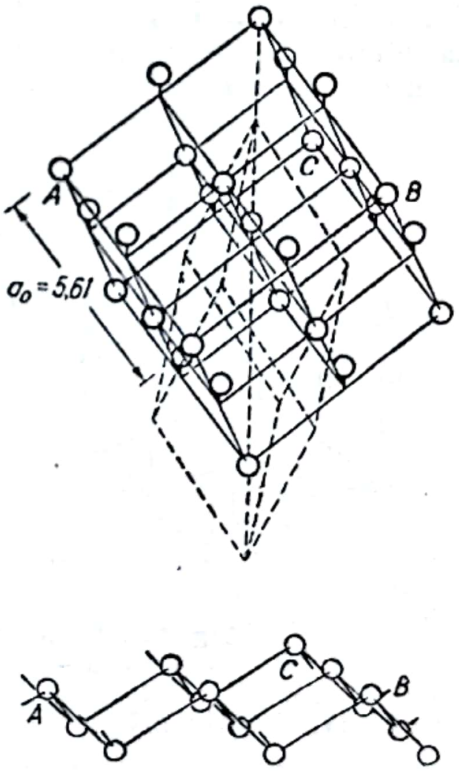


Fig. 138. Structura arsenului.

Arsen — As. Romboedric ditrigonal scalenoedric: D^5_{3d}—$R\bar{3}m$. Unghiul la vîrf 85°38′. Sînt cunoscute şi alte modificaţii, dar cea mai stabilă este aceasta romboedrică cu reţeaua ca în fig. 138.

Feţele frecvente ale cristalelor sînt: (0001), $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}2)$. Macle după $01\bar{1}2$. Cristalele sînt rare: de obicei se prezintă în mase granulare, compacte,

Scanned with OKEN Scanner

fibroase sau testacee. Durit. 3,5. Gr. sp. 5,7—5,8. Luciu metalic, culoare cenușie, cînd este proaspăt sfărîmat, devenind repede negru-brun și apoi negru. La suflător se înmoaie fără a se topi și dă mirosul caracteristic de usturoi. Pe cărbune lasă un depozit alb. În tub închis sublimează ușor. Cu acidul azotic dă anhidrida arsenioasă (As_2O_3).

Arsenul nativ conține cîteodată puțin antimoniu; mai conține argint, fier, bismut, cobalt, nichel și aur.

În România apare la Cavnic, Baia Sprie, Săcărîmb, Hondol ș.a.

Se găsește în zăcăminte hidrotermale constituind depuneri metacoloidale (alături de argint) în R. D. Germană la Freiberg, Annaberg, Marienberg și Schneeberg, în Cehoslovacia la Joachimov, în Norvegia la Kongsberg, în Chile la Chanarcillo, în Mexic, Noua Zeelanda, în Statele Unite la Haverhill și Jackson (Colorado), în U.R.S.S. la Sadonsk, la Cicoia, la Djalinda.

Antimoniu (Stibiu) — Sb. Romboedric, cu structura ca în fig. 139. Unghiul între axele cristalografice 56°54′. Cristalele sînt rare și prezintă de obicei fețele $(10\bar{1}1)$ și $(10\bar{1}4)$. Macle după $(01\bar{1}2)$. Clivează după (0001), $(01\bar{1}2)$. De obicei este compact, lamelar și ușor clivabil sau casant; poate fi și în mase rotunjite cu structură radială sau granulară și solzoasă. Durit. 3. Gr. sp. 6,6—6,8. Foarte fragil. Luciu metalic. Culoare albă ca staniul cu strălucire metalică. La suflător se topește ușor; pe cărbune se topește și arde cu o flacără mică, dînd un depozit alb de Sb_2O_3; în tub deschis dă vapori care formează

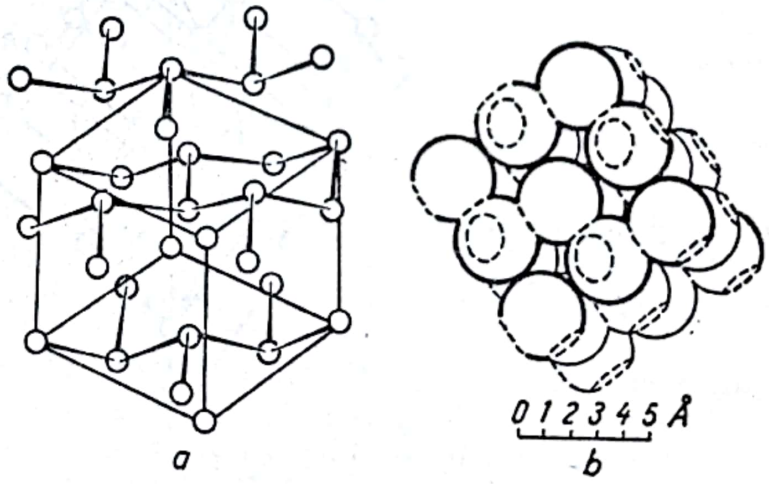


Fig. 139. Structura stibiului:
a — rețea; *b* — așezarea atomilor.

un sublimat alb. HNO_3 îl transformă în anhidridă antimonioasă. Apa regală îl dizolvă.

Antimoniul apare rareori pur; conține mici cantități de argint, fier, arsen.

În România se întîlnește la Baia Mare, Herja, Băiuț, Cavnic, Baia de Arieș, în filoanele hidrotermale de obicei asociat cu stibină.

Se găsește în concrețiuni lamelare în Suedia la Sala, în R.D. Germană la Andreasberg, în Franța la Allemont (în Dauphiné), în Cehoslovacia la Pribram, în Mexico, Chile, Borneo, Canada etc.

Scanned with OKEN Scanner

Allemontit este un amestec de arsen, antimoniu și $SbAs_3$. Gr. sp. 6,203. Luciu metalic. În multe cazuri prezintă structuri de concreștere care arată că allemontitul este un produs de desamestec al cristalelor mixte de Sb și As, formate la temperaturi înalte.

În România apare în filoanele hidrotermale de la Stănija asociat cu stibină. În filoane bogate în arsen sau stibiu nativ apare în Cehoslovacia la Pribram, în Franța la Allemont, în R. D. Germană la Adreasberg.

Bismut — Bi. Romboedric. Unghiul axelor cristalografice 87°40′. Combinațiile de fețe obișnuite: (0001), $(10\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$. Cristalele sînt rare; obișnuit apare sub formă de mase granulare, lamelar, sau în dendrite. Clivează după $(02\bar{2}1)$ și (0001). Maclează după $(01\bar{1}2)$. Sfărîmicios. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 9,75—9,83. Luciu metalic. Culoare alb de argint cu reflexe gălbui roșietice irizante. Urma plumburie cu strălucire metalică. În contact cu stibiul este termoelectric. Diamagnetic. Se topește la circa 280°; pe cărbune lasă un depozit alb gălbui de oxid. Solubil în HNO_3; dacă se adaugă apă la soluție se depune un precipitat alb. Topit cu KI și S formează pe cărbune o aureolă caracteristică cu margine roșu aprins.

Bismutul nativ conține cîteodată urme de arsen, telur și sulfuri.

Se găsește sub formă de vine în filoane pegmatit-pneumatolitice și hidrotermale, alături de minerale de argint, cobalt, plumb și zinc.

În România se cunoaște la Băița Bihor (asociat cu bismutină, emplectit, cosalit, molibdenit), la Oravița, Ciclova, Dognecea, Ocna de Fier. Apare și în mineralizații cobaltifere la Bădeni (Argeș). Este abundent în zăcămintele de argint și cobalt din Saxonia și Bohemia, apoi împreună cu alte minerale de bismut se găsește în Franța la Maymac, în Suedia și Norvegia, în Anglia la Redrutt, în Chile, în Peru, Bolivia, Statele Unite (în Connecticut, Colorado, Carolina de Sud).

Tantal nativ a fost menționat sub formă de mici cristale izometrice sau fin granulare de culoare galben gri, alături de niobiu, în Urali și în Munții Altai.

6.3. Elemente native metalice

Argint — Ag. Cubic O_h^5; a_0=4,086 Å cu rețeaua unui cub cu fețe centrale. Prezintă de obicei fețele (100), (111), (110), (311), (303), (210). Macle după fețele octaedrului (111) (fig. 140, *c*). Se prezintă rareori cristalizat, de cele mai multe ori sub formă de fibre, întoarse în toate direcțiile. Adesea apare în cristale (fig. 140, *a*), sub forma de pană și dendrite (fig. 140, *b*), mai ales cînd s-a format printr-un proces de reducere.

Se mai găsește și sub formă de plăci neregulate, sau curbate, cît și în bucăți masive sau în coloane dințate.

Durit. 2,5—3. Gr. sp. 9,6—12. Luciu metalic. Culoarea argintie, gălbuie sau neagră. n_{Na}=0,1817.

Argintul nativ conține adeseori aur, cupru, arsen, antimoniu, fier și chiar mercur. Argintul din zăcămîntul de la Untersberg (R.F.G.) conține: 27,53%

Scanned with OKEN Scanner

aur şi 5,5% platină. Argintul nativ de la Chuguiaquillo din Chile conţine 97,84% Ag, 0,18% Au, 0,75% S. Varietatea *küstelit* conţine pînă la 10% Au.

Genetic argintul nativ se întîlneşte adesea în zăcăminte hidrotermale în asociaţie cu sulfuri de argint sau cu altele mai complexe, avînd oarecum o geneză asemănătoare cu a cuprului. Se întîlneşte ca şi acesta în zonele de

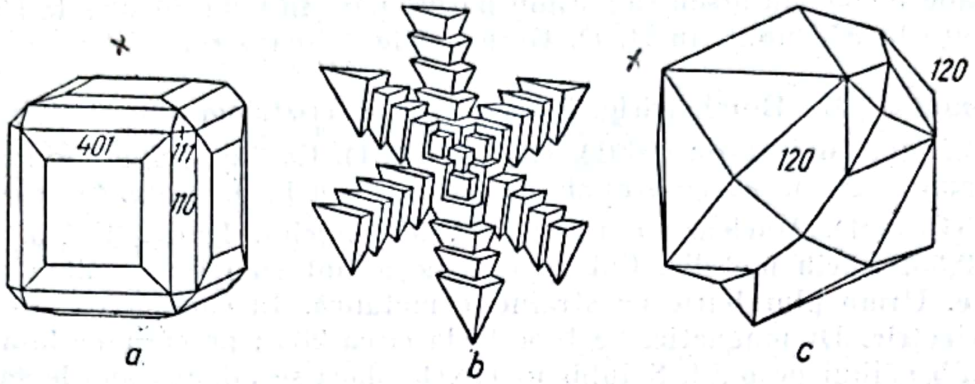


Fig. 140. Argint:
a — cristal; *b* — dendrite; *c* — maclă.

oxidare ale zăcămintelor de sulfuri care mai apoi au suferit procese de reducere din partea soluţiilor care conţin substanţe organice.

În filoane cu argint nativ, ganga este alcătuită din calcit, cuarţ sau mai rar baritină.

Se întîlneşte în România sub formă de cristale disperse sau filiforme la Dealul Crucii, Săsar, Baia Sprie, Cavnic Săcărîmb, Ruda Barza, Crăciuneşti, Stănija etc., în asociaţie cu aur sau cu alte sulfuri; în Norvegia la Kongsberg (unde s-a găsit, pe lîngă eşantioane de argint în fire, şi blocuri de argint nativ de 25—275 kg); în R. D. Germană la Freiberg, Schneeberg şi Johanngeorgenstadt; în Cehoslovacia la Pribram şi Joachimov; la Andreasberg în Hartz; în Franţa la Allemont; în U.R.S.S. la Turinsk (unde s-au găsit pepite de argnit) şi în Munţii Altai etc.; în Mexic (un eşantion de la Batopilas cîntărea 200 kg), în Peru (eşantion provenind de la Huataga cîntărea 40 kg); în Statele Unite în Michigan (asociat cu cupru nativ), la Port Artur, în Idaho, în California (Silver Moutain), Montana, Arizona (la Silver Ring) etc.

Arcverit. Cubic. Sub forma de octaedri reuniţi în grupe. Durit. 2—2,5 Gr. sp. 10,88. Alb ca argintul dar mai moale, însă tot atît de maleabil ca şi argintul pur. Conţine pînă la 13,39% Hg.

Se găseşte în Chile la Arcveros lîngă Coquimbo şi în Norvegia la Kongsberg, împreună cu o altă varietate denumită kongsbergit, care conţine 4,9% Hg.

Amalgam. Cristalizează fie cubic, cu reţeaua argintului (la Kongsberg), fie ca un compus intermetalic-Ag_5Hg_8 cu cristale cubice prezentînd feţele (110), combinate cu (211), (212), (111), (100), (321), (310). Clivează după feţele dodecaedrului romboidal. Duritate 3,35. Gr. sp. 13,7—14,1.

Culoare albă ca argintul. La suflător, pe cărbune, mercurul se volatilizează şi lasă o globulă de argint; încălzit în tub închis mercurul se condensează, iar pe pereţii tubului rămîne o masă poroasă de argint. Se dizolvă în HNO_3.

Se găseşte în Suedia la Sala, în Norvegia la Kongsberg, în Franţa la Allemont, în Spania la Almaden, în Chile la Arcveros şi Coquinbo (în Atacama) etc.

Argintul se întrebuinţează la confecţionarea obiectelor de artă, în industriile electrică, chimică, electronică, cinematografică, pentru oglinzi şi bijuterii.

Cupru — Cu. Cubic; O_h^5—$Fm3m$, cu a_0=3,615 Å; Z=4. Tipul structural este cubul cu feţe centrate. Prezintă adesea formele (111), (100), (110), (210) (fig. 141, *a*). Cristalele sînt cîteodată simple, alteori combinate. Se întîlnesc macle după feţele (111) ale unui octaedru sau între doi cubi piramidaţi; uneori maclele reprezintă forme prismatice cu aspect hexagonal.

Se prezintă şi în formă de dendrite formate din unirea unor cristale tetraedrice, cu octaedri lungiţi şi dispuşi arborescent (fig. 141, *b*), apoi în mase

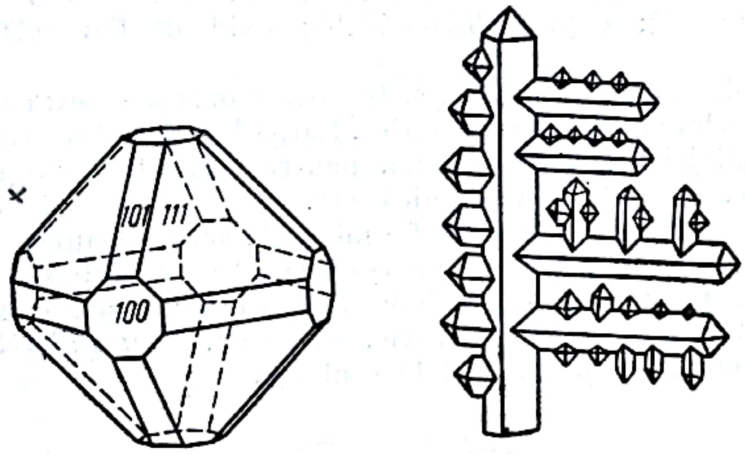


Fig. 141. Cupru:
a — cristal şi *b* — dendrite.

filiforme sau plăci curbe, sau sub formă de blocuri mari sau vinişoare ce însoţesc alte minerale de cupru (de ex.: cupritul, malachitul, azuritul). Rareori formează pseudomorfoze după calcit, aragonit, cuprit şi chiar după diferite resturi organice etc. Luciu metalic. Culoare roşie de cupru, galbenă ori brună. Ductil şi maleabil. Bun conducător de electricitate. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 8,94. La suflător colorează flacăra în verde. Se topeşte pe cărbune (1 080°C) şi se acoperă cu o pătură neagră de oxid. Se dizolvă în HNO_3 cu dezvoltare de vapori nitroşi şi dă o soluţie albastră verzuie care cu un exces de amoniac conduce la formarea unei soluţii de culoare albastru intens.

Nativ îşi datoreşte formarea unor medii reducătoare. Cîteodată ocurenţele sale primare sînt în legătură cu erupţiile bazice, în care poate să apară filonian sau în unele geode ale bazaltelor (spilite), asociat cu zeoliţi. Adesea este şi diseminat sub formă fină în aceleaşi roci bazice sau poate cimenta granulele nisipurilor în care formează şi concreţiuni cu aspecte variate.

În geneză secundară se formează prin reducerea sulfurilor de cupru în părţile superioare ale unor zăcăminte de sulfuri în compoziţia cărora intră şi cuprul, sau la partea inferioară a zonei de oxidaţie a aceloraşi zăcăminte.

Deseori se găseşte în apropierea filoanelor de roci eruptive.

În România s-au găsit concreţiuni de cupru nativ cu diametre de 2—3 cm la Muşca lîngă Roşia Montană, la Bălan, Ilba, Ruda Barza, şi în Banat.

Scanned with OKEN Scanner

În Siberia la Udokan, apare într-un porfir cuprifer. În insulele Faroe este răspîndit în cristale mărunte sau sub forma dendritică. În U.R.S.S. (Urali) la Turinsk, Nijnii Taghilsk și la Bliavinsk se găsește în cristale maclate și în dendrite. În Statele Unite se găsește în Massachusetts, Connecticut și mai ales în New Jersey; La New-Haven s-au găsit blocuri ce cîntăreau 200 pfunzi. În regiunea Lacului Superior se găsesc cele mai importante concentrații de cupru nativ din lume. Într-o mină din Minnesota a fost găsită o masă izolată care cîntărea 420 tone și conținea și argint în blocuri și granule. Se mai găsește în Brazilia (în muzeul de la Lisabona se găsește un bloc de 2 616 pfunzi ce provine din împrejurimile Bahiei), în Bolivia, Chile și Peru, apoi în China, Japonia, Australia etc.

Cuprul nativ conține de obicei argint, bismut, mercur, aur etc. Cîteva analize de cupru nativ, provenit din Bolivia de la Corocoro arată următoarele conținuturi (în %): cupru 88,78—78,95; oxid de fier 0,20—0,10; arsen 0,10—0,14.

Avînd conductivitate electrică și termică ridicată se utilizează la confecționarea aparatelor și cablurilor electrice. Largă întrebuințare are în metalurgie la obținerea aliajelor (alamă, bronz), pentru confecționarea cazanelor și a unor conducte, în industria chimică etc.

Fier — Fe. Formează în natură fie minerale aproape numai din fier nativ, cum este de ex. α-Fe, fie minerale care conțin și alte elemente din grupa fierului, cum sînt *feronichelul* (cu 0—25% Ni); acestea cristalizează cubic, prezentînd rețeaua cubului centrat intern. Altele, ca de ex. *awaruitul* (Ni_3Fe, cu circa 78% Ni) au rețeaua cubului cu fețe centrate.

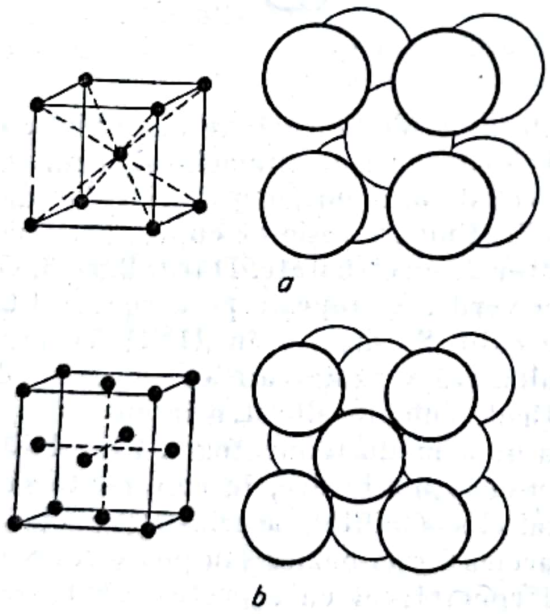


Fig. 142. Structura fierului α și γ cu paralelipipedele elementare și așezarea particulelor:
a — α-Fier; *b* — γ-Fier.

O altă serie de minerale în care fierul intră în proporții dominante alături de C, N, P, sînt: *chalypitul* (Fe_2C); *cementitul* (*cohenitul*) (Fe_3C); *siderazotul* (*silvestritul*-Fe_5N_2); *schreibersitul*-$(Fe, Ni, Co)_3P$ (numit și *rhabdit*).

Fierul nativ aproximativ curat se prezintă în trei modificații cubice: α-Fe (rețeaua cubului centrat intern) (fig. 142, *a*), feromagnetic pînă la 769°,

Scanned with OKEN Scanner

peste care devine nemagnetic; γ-Fe (cub cu feţe centrate, fig. 142, *b*), nemagnetic; δ-Fe (cub centrat intern) nemagnetic.

Prin încălzire au loc transformările succesive α-Fe $\xrightarrow{911^\circ}$ γ-Fe $\xrightarrow{1\,392^\circ}$ δ-Fe $\xrightarrow{1536^\circ}$ topitură

Alte varietăţi, cum sînt *martensita* (α-Fe cu reţea deformată) cu conţinut de C şi *austenita* γ-Fe cu conţinut de C (şi Cr, Ni), cristalizează în sisteme cu reţele diferite.

α-Fier (numit şi *ferit*) (fig. 142, *a*) este cubic: O_h^9-*Im3m*, cu $a_0=2{,}866$ Å; $Z=2$. Prezintă formele (100), (111), (221). Clivează rar după (100) sau după (111). Culoarea cenuşiu de oţel sau negru de fier. Durit. 4—5. Gr. sp. 7—7,8. Solubil în acizi.

Fierul nativ se prezintă ca 1) *fier teluric* şi 2) *fier meteoric.*

1. Fierul teluric este de cele mai multe ori aproape pur, afară de mici cantităţi de carbon, pe cînd fierul meteoric conţine întotdeauna nichel în proporţii de 3—17%. În unele varietăţi se găsesc şi mici cantităţi de Co, Cr, Mo, Sn, Cu, Mn.

Fierul teluric se găseşte rar în mase mari, care uneori ajung la 20—25 tone (de exemplu la Ovifak în insula Disko din vestul Groenlandei), formate la baza unor curgeri de bazalt. Bazalte ce conţineau fragmente de fier cu cobalt şi nichel au fost descoperite şi la Asuk. Analizele fierului din Groenlanda arată următoarea compoziţie: 82—96% Fe, 0,34—2,85% Ni, 0,06—1,07% Co, 0,06—0,48% Cu, 0,01—0,78% S, 0,20—3,11% C, 0,07% P, 0,24—4,18% SiO_2.

Fier teluric se mai găseşte în diferite locuri de pe glob, însă fără importanţă economică.

Awaruitul-$FeNi_3$ (ca şi *josephinitul*, *souesitul* ş.a.) sînt varietăţi intermetalice de Fe, de temperatură scăzută, cu reţeaua structurală a nichelului: $a_0=3{,}59$ Å. Raportul Fe : Ni = 1 : 3. Culoarea cenuşie albicioasă. Se găsesc în serpentine formate prin reducere la temperatură scăzută în Italia la Biella în Corsica, în Noua Zeelandă. O altă varietate cubică numită *wairauit* (Co, Fe) se găseşte sub formă de mici granule în serpentinele de la Wairau-Valley, în Noua Zeelandă.

Cementit (*cohenit*)-Fe_3C. Ortorombic: D_{2h}^{16}, cu $a_0=4{,}53$, $b_0=5{,}08$, $c_0=6{,}75$ Å; $Z=4$. Durit. 6. Gr. sp. 7,65. A fost întîlnit sub formă lamelară, mai rar compact, în fierul terestru de la Bühl şi din alte părţi. A fost întîlnit şi în meteorite. S-a mai găsit şi o altă combinaţie Fe_2C numită *chalypit.*

Siderazotul sau *Silverstritul* (o azotură de fier care corespunde formulei Fe_5N_2) a fost găsit în vulcanul Etna. În meteorite s-a mai găsit *osbornit*, o azotură de titan (TiN).

2. Fierul meteoric se prezintă ca mase compacte, spongioase sau sub formă de granule răspîndite în masa meteoritelor. Şi la fierul meteoritic se observă un clivaj după feţele cubului (100), a octaedrului sau a dodecaedrului (110). Cînd se lustruieşte un fragment de fier meteoritic şi apoi se atacă cu acizi diluaţi sau cu soluţie de iod, se dezvoltă o structură constituită din linii şi benzi ce se încrucişează (fig. 143). Aceste figuri, numite *figurile lui*

Scanned with OKEN Scanner

Wiedmanstätten, sînt formate din lame de fier nichelifer dispuse după fețe de octaedru, de compoziții diferite (*kamacit*, *taenit*, *plessit*), orientate după fețele de octaedru (111) formînd unghiuri de 60—90°, care sînt de fapt atacate mai puțin decît restul substanței.

În constituția fierului meteoric se găsește totdeauna nichel în proporție ce variază între 5—10%; se mai găsesc încă Co, Mn, Sn, Cu, Cr ș.a.

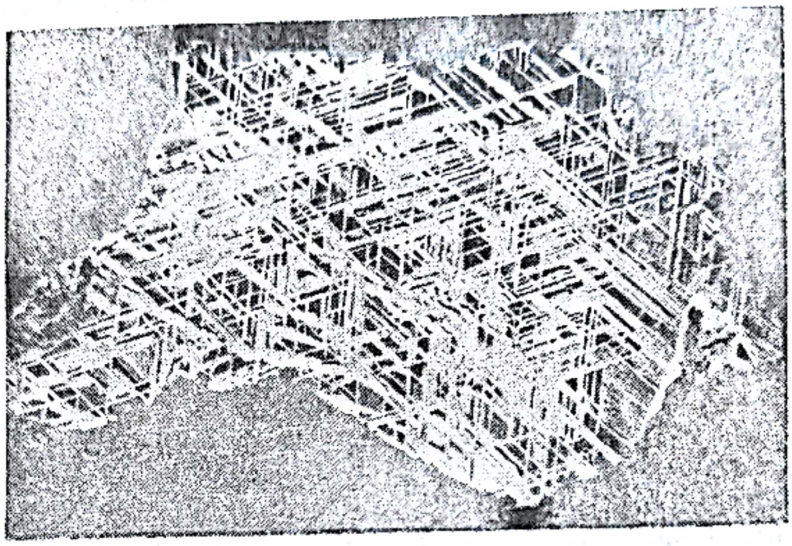


Fig. 143. Figurile lui Wiednanstätten pe suprafața șlefuită a unui meteorit.

Fierul meteoric se găsește în cantități mari în unii meteoriți. Cel mai mare meteorit cunoscut pînă acum (70 tone), descoperit în sud-vestul Africii; este o fosfură de forma $[Fe, Ni, Co(Cr)]_3P$, numită *schreibersit*.

În unele meteorite feroase din Canionul Diablo (Arizona) s-a găsit și *moissanit* (CSi), un carborundum natural, sub formă de lamele hexagonale.

Aur — Au. Cristalizează cubic: O_h^5; a_0=4,078 A. Prezintă formele (111), (100), (101), (311), (811) (210), (410) (fig. 144, *a*), structura aparținînd unui cub centrat pe fețe. Cristalele sînt mici și maclele frecvente după fețele octaedrului (111); adesea prezintă fețe curbe sau deformații și fețe corodate. Varietățile argentifere prezintă cele mai frumoase cristale. Se mai găsește sub formă de plăci, mase rotunjite, fire, dendrite provenind din mici cristale octaedrice implantate unele în altele (fig. 144, *b*). De cele mai multe ori se prezintă sub formă de pulbere fin diseminată în nisipuri sau sub formă de foițe și fire rotunjite, al căror volum este foarte variabil; cînd au un volum mai mare, poartă numele de *pepite*. Pepitele peste mărimea unei cireșe sînt rare. În aluviunile din Munții Urali s-au găsit pepite avînd pînă la 36 kg. În Australia s-a găsit pepite de 43 kg iar în California pînă la 60 kg.

Are culoare galbenă, dar cînd conține argint culoarea sa este mai deschisă. Strălucire metalică, foarte ductil și foarte maleabil. Se poate lamina în foițe atît de subțiri încît 50 000—100 000 foițe suprapuse totalizează 1mm grosime.

Durit. 2—5. Gr. sp. 15,6—19,4. Cu cît conţine mai mult argint cu atît greutatea scade (de ex. pentru 33,38% Ag, gr. sp.=14,56).

Se topeşte uşor la suflător; cînd este curat se topeşte la 1 063°. Cu sarea de fosfor dă o perlă perfect transparentă, iar dacă conţine argint dă o perlă galbenă opacă. Cînd aurul conţine pînă la 20% argint e solubil în apa regală cu uşurinţă şi lasă un reziduu de clorură de argint. Dacă conţine mai mult

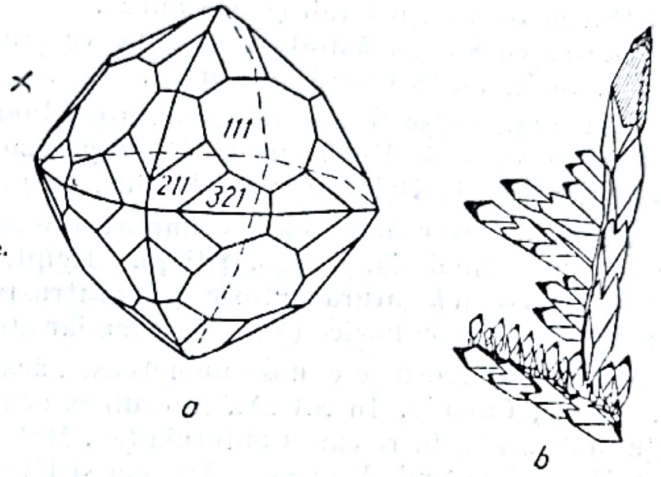


Fig. 144. Aur:
a — cristal; *b* — dendrite.

Ag, atunci prin topire cu plumb aliajul este solubil în HNO_3 şi aurul rămîne nedizolvat.

Genetic se deosebesc două tipuri de zăcăminte: zăcăminte primare (Berggold) şi zăcăminte secundare (Seifengold).

Zăcămintele primare pot fi în legătură cu toate procesele de consolidare magmatică plutonică, mai ales cu depuneri hidrotermale, cînd se mai numesc şi zăcăminte „vechi de aur"; alteori sînt legate de roci efuzive, cînd se mai numesc şi zăcăminte „tinere de aur".

Zăcămintele secundare se formează pe seama celor primare, în urma dezagregării şi alterării rocilor care găzduiesc aur; materialul rezultat este transportat şi sedimentat concentrîndu-se alături de alte minerale dezagregate. Zăcămintele astfel formate se numesc şi zăcăminte aluvionare de aur.

Aurul primar se găseşte în gangă de cuarţ, local calcit, ankerit, apatit, turmalină, hornblendă, mispichel, de multe ori asociat cu calcopirită, blendă, galenă, cobaltină, compuşi de telur etc.

În aluviuni se găseşte răspîndit sub formă de pulbere şi foiţe, cîteodată alături de diferite pietre preţioase sau platină.

În România se găseşte aur în zăcăminte filoniene la Baia-Mare şi în poligonul aurifer din Munţii Apuseni. În aceste regiuni aurul este găzduit în filoane cu lungimi între 1 şi 2 km şi grosimi între 1 şi 12 m (Oaş, Gutîi, Brad, Săcărămb, Almaş, Hondol, Roşia Montană etc.). Aluvionar se găseşte în terasele cu pietrişuri şi nisipuri de la Valea lui Stan (Rm. Vîlcea), Pianul de Sus, Cîndeşti, în nisipurile Oltului şi ale văilor aflate în regiunile aurifere din Munţii Apuseni.

În restul Europei filoane aurifere sînt numeroase, dar sărace. În Franţa zăcămintele de aur de la Gardette sînt cuprinse într-un gnais, în care aurul

apare sub formă de lamele, granule sau dendrite în filoane de cuarț sau cuprins între lamele de galenă.

În Munții Hartz și în Piemont se întîlnește asociat cu pirită cupro-auriferă. Conținînd mult argint se găsește în zăcămintele de la Kongsberg (Suedia). În Suedia se mai găsește aur în aluviunile rîului Skelleften și în alte părți, asociat cu seleniuri sau cu alte sulfuri.

În U.R.S.S., în partea europeană, zăcăminte de aur se găsesc în apropierea lacului Onega în munții Urali și în Caucaz.

În Asia se cunosc zăcăminte de aur pe versantul estic al Munților Urali, în Siberia, în India, în China, în Coreea.

În Australia se găsește aur în zăcăminte filoniene pe marginile Munților Albaștri și în văile de lîngă rîurile Darling, Lachlau și Murrumbidgee, în provincia Victoria la Ballarat, Castelmaine, Landurst, Dimoly etc.

În Africa se găsesc numeroase și importante zăcăminte aurifere în statele Africa de Sud, Rhodesia, Congo, Etiopia, Egipt, Angola, Gabon, Camerun, Ghana etc., unele în legătură cu formațiuni intruzive acide sau neutre (Congo), altele localizate în roci bazice (Madagascar), iar altele aluvionare.

În America de Nord se cunosc numeroase zăcăminte în toate cele 3 state: S.U.A., Mexic, Canada. În S.U.A., în ordinea ocurențelor se menționează zăcăminte în 31 state, între care California (ex. Mother Lode), Colorado, Alaska, Nevada, Dakota de Sud, Montana, Arizona și Utah. În Canada se găsește aur la sud de St. Laurențiu, Noua Scoție, la Nord de Lacul Superior etc.

În America de Sud aur se găsește în Brazilia mai ales în provincia Minas Geraes, apoi în Columbia, Chile și Bolivia, unde aurul apare alături de cupru și de minerale de staniu.

Electrum este o varietate de aur alb gălbui, care conține peste 20% argint. Durit. 2—3. Gr. sp. 14,1—14,6. Cristalizează cubic. Formează o serie de izomorfă între Au și Ag.

Porpezitul conține 4% Ag și 10% Pd.

Roditul este o varietate de aur care conține 34—43% rodiu. Gr. sp. 15,47—16,8.

Amalgamul de aur se găsește sub formă de fire albe, fragile, care conțin circa 40% aur și circa 60% argint și mercur.

Mercur — Hg. La temperatura ordinară este lichid; devine solid la —38,89°C. Cristalizează în sistemul romboedric (clasa ditrigonal scalenoedrică), cu rețeau cristalină de tipul cubului cu fețe centrate. Culoare albă de staniu pînă la cenușie (cînd vine în contact cu aerul). Gr. sp. 13,6. Luciu metalic. Formează de obicei globule. Se dizolvă în HNO_3. Fierbe la +357°. Adesea este argentifer.

Apare totdeauna asociat cu cinabru, pe care formează mici picături, sau se găsește în cavitățile rocilor. Se găsește în Jugoslavia, în Idria; în Italia la Muntele Amiata; în Spania la Almaden; în S.U.A. la Terlingua (Texas), la San José (California); în Peru și în alte părți ale lumii.

Scanned with OKEN Scanner

În România s-a întîlnit la Izvorul Ampoiului (Alba), în Munții Harghita și lîngă Tîrgul Secuiesc (la Lemnia și Estelnic).

Se întrebuințează aliat la argintarea oglinzilor (în aliaj cu staniu) la extragerea aurului prin procedeul amalgamării, la fabricarea lămpilor electrice cu vapori de mercur pentru producerea razelor ultraviolete, la prepararea insecticidelor și a detonaților, la fabricarea termometrelor, manometrelor și altele. În ultimul timp vaporii de mercur se utilizează la punerea în mișcare a turbinelor etc.

Zinc — Zn. Întîlnit sporadic în unele zăcăminte complexe. Are o structură hexagonală strîns împachetată. Se prezintă sub formă de foițe metalice cenușii sau sub formă de ciorchine, alteori sub formă de fragmente rotunjite de mărimea pumnului. Apare de obicei în zonele de oxidare sau reducere înaintată, în prezența substanțelor organice în soluțiile neutre slab alcaline. A fost semnalat și ca depunere exalativă. S-a întîlnit în Australia și U.R.S.S.

Staniu — Sn. Tetragonal: D_{4h} ; $a_0=5{,}82$, $c_0=3{,}18$ Å; $Z=4$. A fost descris de mai multe ori în aluviuni aurifere, în conglomerate mai mărunte sau prins în ganga unor minereuri de uraniu la Beaverlodge, în Saskatachewan (Canada). Are duritatea 2 și greutatea specifică 6,98.

Plumb — Pb. Cubic: O_h^5; $a_0=4{,}95$ Å. În Suedia la Pajsberg și Längban au fost găsite cristale pînă la 4 cm prezentînd fețe de (100) și (111). Adesea însă se prezintă sub forma de foi (uneori îndoite) sau sub formă de granule, filiform sau ca sîrme frînte și goale la interior. Durit. 1,5. Gr. sp. 11,4. Culoare cenușie de plumb, cîteodată spre negru. Se citează apariția lui sub formă de cristale și plăci în Suedia la Pajsberg, la Jakobsberg și la Längban unde s-au găsit bucăți pînă la 50 kg.

A mai fost semnalat în U.R.S.S. (în Ural și Altai), în S.U.A. la Franklin, în Coreea.

În România a fost semnalat în aluviunile aurifere de la Pianul de Sus și la Sasca Montană pirometasomatic.

Platina — Pt. Cubic: O_h^5, $a_0=3{,}916$ Å. Se găsește sub formă de mici cristale cubice sau octaedrice. Se mai întîlnesc și formele (110), (325), (530), (210), (310), adesea combinate. Structura internă corespunde unui cub centrat pe fețe ca și la cupru. Maclează după forțele octaedrului (111) sau după (100). De obicei se întîlnește sub formă de lamele sau granule și pepite; au fost găsite în depozite sedimentare pepite de circa 9 kilograme. Culoare cenușie de oțel sau alb de argint. Cîteodată magnetică. Durit. 4,5—5. Gr. sp. 17—18 (curată 21,5). De obicei nu clivează. Spărtura colțuroasă. Infuzibilă la suflător; cu boraxul și sarea de fosfor poate da reacțiile fierului și cuprului. Se topește la 1755°. Platina nativă nu este niciodată pură: ea conține frecvent fier, iridiu, rodiu, paladiu, osmiu și cupru.

Genetic, platina apare în strînsă legătură cu elemente native din grupa sa, de regulă în roci bazice și în special în cele ultrabazice, în urma procesului de diferențiere magmatică (faza lichid magnetică).

Dintre cele mai renumite zăcăminte de platină menționăm pe acelea din Munții Urali, cea mai importantă ocurență fiind la Nijni Taghilsk, unde în

Scanned with OKEN Scanner

dunite sau chiar în piroxenite s-au format cuiburi de cromit, groase uneori de cîţiva cm şi lungi de cîţiva decimetri, în care s-a concentrat platina, în granule intercrescute între celelalte minerale. Platina posedă uneori o structură zonară, datorită fierului pe care îl conţine sub formă de soluţie solidă. Prezenţa acestei structuri dovedeşte că s-a format în stare lichid-magmatică şi nu mai tîrziu. Platina din piroxenite este mai curată, conţinînd pînă la 90% Pt; aceea din dunite este mai impură, putînd conţine 8—80% Fe, pînă la 5,39% Ir şi pînă la 15% Os.

Uniunea Sovietică deţine mai mult de 50% din producţia mondială.

În Africa de Sud, rocile eruptive sînt bogate în elemente siderofile, dintre care şi Cr, Pt, metale din grupa platinei, precum şi diamant. Rocile bazice din Transvaal şi Rhodesia de Sud conţin rezerve însemnate de platină. Aici cele mai importante zăcăminte de platină se găsesc în rocile noritice din complexul de la Bushveld în partea centrală a Transvaalului. Zăcăminte de mai mică importanţă se găsesc în lentile de cromit, groase de cîţiva centimetri şi lungi de 60—70 m. Cantităţi mici de platină s-au găsit şi în kimberlitele diamantifere.

Concentraţii secundare de platină se cunosc tot în Africa de Sud, în conglomeratele de la Witwatersrand. Compoziţia metalului extras din aceste zăcăminte este următoarea

Ir	28—36%	Rh	0,16—0,46%
Os	32—40%	Au	0,17—4 (?)
Ru	9—15%	Rest ganga	
Pt	6—12%		

Concentraţii eluviale sau aluvionare se găsesc în Uralul mijlociu, în Columbia Britanică, în Alaska, în Columbia. În România s-au semnalat (după literatura veche) granule de platină în aluviunile de pe Pianul de Sus (Alba).

Un zăcămînt curios apare în Africa de Sud, sub formă filoniană în districtul Waterberg, ce poate conţine pînă la 0,55% Pt. Menţionăm acest zăcămînt pentru că se crede că platina s-a depus aici din soluţii coloidale.

Platina este întrebuinţată în industriile electrochimică şi chimică la confecţionarea creuzetelor, capsulelor şi electrozilor, la catalizatori, la tuburi catodice pentru radiaţia X, în bijuterie şi din ce în ce mai rar în dentistică.

Platina se găseşte aliată natural cu diferite metale.

Feroplatina—$FePt_2$ în cristale cubice sau în granule în mase mai mari. Durit. 6. Gr. sp. 14—15. Culoare cenuşie de oţel. Magnetică. Conţine 11—13% fier, de unde s-a dedus formula $FePt_2$. Uneori conţine 15—19% fier şi atunci are gr. sp. numai de 13—14. Se găseşte la Nijni Tagilsk în Ural.

Platiniridiu se prezintă în mici granule rotunde de culoare albă de argint. Gr. sp. 16,94. Conţine 55,44% Pt, 27,79% Ir, 6,86% Rh, 4,14% Fe, 3,30% Cu şi 0,49% Pd.

Iridiu — Ir. Mici cristale cubice: O_h^5; a_0=3,83 Å, cu feţe (100) combinate cu feţe (111) sau sub formă de granule rotunjite. Pare a fi dimorf, avînd aspect hexagonal. Durit. 6—7. Gr. sp. 22,6—22,8. Alb ca argintul, galben sau cenuşiu,

cu strălucire metalică puternică. Conține: 76,85% Ir, 16,94% Pt, 1,78% Cu, 0,88% Pd. Se topește la 2350°. Se găsește în Urali la Nijnii Taghilsk și în India de răsărit la Ava.

Osmiridiu sau *Newjanskit* (50—32% osmiu). Hexagonal, cu $a_0=2{,}625$; $c_0=4{,}243$ Å, cu rețeaua hexagonală strîns împachetată. Cristalele sînt lamelare și de dimensiuni mici. Clivează și maclează după bază. Durit. 7. Gr. sp. 19,38—19,47. Culoarea alb de staniu. Conține Os, Ir, Pt, Ru.

După unele analize, mai ales din Urali, ar corespunde formulei: $OsIr_5$. Insolubil în HNO_3. Încălzit cu azotat de potasiu dezvoltă mirosul caracteristic de osmiu și dă o masă verde, care, încălzită cu apă, lasă un depozit albastru de oxid de iridiu.

Iridosmiu sau *Sysserskit* (50% osmiu). Hexagonal, cu $a_0=2{,}71$, $c_0=4{,}30$ Å. În lamele sau granule ale căror clivaje sînt ca la osmiridiu. Durit. 7. Gr. sp. 21,1—21,2. Culoare cenușie de plumb. Pe cărbune la suflător devine negru și dă miros de osmiu; flacăra alcoolului devine luminoasă și se colorează în galben roșu.

Se găsește mai ales la Sîsersk în Urali, în California, în Brazilia. Se întrebuințează la vîrfurile peniţelor de aur ale stilourilor.

Aur-osmiridiu crstalizează cubic și este iridiu cu 25% Au și Os.

Paladiu — Pd. Este dimorf: după unii autori ar fi cubic: O_h^5, $a_0=3{,}88$ Å. Se prezintă în octaedri foarte mici, iar după alţii s-ar prezenta în lamele hexagonale. De obicei se găsește în granule. Durit. 4,5—5. Gr. sp. 11,8—12,2. Culoare cenușie de oţel. Infuzibil la suflător. Solubil în HNO_3, dînd coloraţie roșie. Conține puțină platină și iridiu.

Se găsește în Brazilia, împreună cu platină, și în Urali. Cînd conține Sb se numește *stibiopaladinit* și corespunde formulei Pd_3Sb; se găsește în Transvaal.

Potarit—PdHg (pseudo) cubic, cu $a_0=5{,}21$ Å; $Z=4$. Luciu metalic puternic. Durit. 3,5. Gr. sp. 14,9. Se găsește sub forma unor mici granule în aluviunile de la Potaro-River din Guiana.

Stannopaladinit—Pd_3Sn_2. Hexagonal $a_0=4{,}40$; $c_0=5{,}66$ Å. Apare în legătură cu sulfuri de Ni și Cu, în special la Norilsk în Siberia.

Norilskit. Aliaj de Pt-Ni-Cu, cu ≈ 40% Pt, 25% Fe, 25% Ni și 10% Cu.

Niggliit—Pt, Sn(Te): D_{6h}^4. Durit. 4. Culoare argintie, luciu metalic. Se găsește la Insizwa în Africa de Sud.

Ultimele două minerale se găsesc în parageneză cu mineralele de paladiu și mai ales cu cele de platină.

Scanned with OKEN Scanner

7. Sulfuri și combinații asemănătoare

Această clasă, pe lîngă sulfuri, mai înglobează și seleniuri, teluriuri, arsenuri și stibiuri metalice. Mineralele din această clasă au un deosebit rol în compunerea numeroaselor zăcăminte de minerale utile.

Se consideră că sulfurile simple și complexe (sulfosărurile) constituie cam 0,15% din greutatea scoarței terestre.

Elementele chimice care dau combinații cu sulful se aproximează la cca 40, dintre care combinații tipice dau Zn, Pb, Cu, Ag, Sb, Bi, Ni, Co, Mo, Hg. Se recunosc și combinații sub forma de seleniuri și telururi de Cu, Ag, Ni, Pb, Bi, etc., cît și arseniuri și stibiuri de Ni etc. Sulfurile, seleniurile și telururile sînt caracteristice elementelor situate aproape exclusiv în partea dreaptă a sistemului periodic. Sulfurile simple pot intra în compoziția sulfurilor complexe sau pot forma compuși dubli, care din punct de vedere chimic constituie grupa sulfosărurilor.

Structural, sulfurile și compușii asemănători trebuie considerate ca compuși ionici, cu toate că cei mai mulți se deosebesc de compușii oxigenați tipic ionici prin multe proprietăți caracteristice, apropiindu-se mai mult de elementele native. Proprietățile metalice se accentuează mai cu seamă la compușii sulfului, pe măsura înlocuirii sulfului cu seleniu sau telur.

Datorită fenomenului de polarizare, se întîmplă uneori ca electronii ionilor cu sarcini opuse ce se învecinează în rețea să se grupeze și mineralul să capete un luciu metalic mai pronunțat, o conductivitate electrică deosebită, sau alteori compușii să apară deficitari în atomii de metal față de atomii de metaloizi. Accentuarea acestor proprietăți se produce mai ales în grupa fierului, pe măsura trecerii de la Mn la Ni și de asemenea la seria As, Sn, Bi, la care odată cu apropierea de Bi, proprietățile metalice se accentuează.

Genetic, în majoritatea cazurilor sulfurile și compușii asemănători se formează cu precădere în faza hidrotermală, dar unele se mai pot forma și în faza pneumatolică sau lichid-magmatică, cît și în rocile sedimentare, bineînțeles în alte condiții.

În urma alterării atmosferice, aproape toate mineralele acestei clase trec la sulfați (solubili) hidroxizi, oxizi, carbonați etc.

Descrierea acestor minerale s-a făcut după caractere comune de ordin cristalofizic sau cristalochimic, sau după natura chimică, compușii acestei clase repartizîndu-se astfel la următoarele trei mari grupe: 7.1. grupa

Scanned with OKEN Scanner

sulfuri, seleniuri, telururi, de seminetale; 7.2. grupa sulfuri, seleniuri, telururi, arseniuri antimoniuri de metale; 7.3. sulfosăruri.

Este de la sine înțeles că în interiorul acestor grupe vor interveni diviziuni și subdiviziuni avînd la bază criterii care derivă din cele generale.

7.1. Sulfuri, seleniuri, telururi de semimetale

Realgar — AsS. Monoclinic; C_{2h}^5, cu $a_0=9{,}29$, $b_0=13{,}53$, $c_0=6{,}57$ Å, $\beta=106°33'$; $Z=16$; $a:b:c=0{,}687:1:0{,}486$. Prezintă mai ales fețele (110), (120), (010), (101), (011), (111) și subordonat (001) (fig. 145). Cristalele au habitus prismatic, prezintă striații paralele cu axa verticală și sînt izolate sau în grupe. Poate fi și compact, sub formă de pelicule, de cruste sau ca eflorescențe. Clivează după bază, mai rar după prismă. Spărtură concoidală sau neregulată. Este casant. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 3,4—3,6. Luciu adamantin: pe spărtură răşinos sau gras. Culoare roşcată de auroră; pulberea galbenă de lămîie. În flacără de Li: $n_x=2{,}46$; $n_y=2{,}59$; $n_z=2{,}61$; $Y=b$; $2V\approx40°$; $X:c=11°$. Optic (—). Conține 70,08% As și 29,92% S. Încălzit în tub închis sublimează sub forma unei substanțe de culoare galben închis sau roșie; în tub deschis dă un sublimat incolor, cristalizat în octaedri, de anhidridă arsenioasă și dezvoltă miros de SO_2. Pe cărbune se topește și arde cu flacără albă albăstruie spre gălbuie, răspîndind miros de arsen (usturoi) și SO_2. Se dizolvă în HNO_3 cu depozit de sulf; cu hidrații alcalini la fierbere dă o soluție gălbuie lăsînd un reziduu brun. Sub influența luminii trece într-un amestec de auripigment (As_2S_3) și realgar (As_2S_2) sub forma unei pulberi pămîntoase de culoare galbenă.

Se formează ca produs de sublimare în mici cantități pe pereții craterelor vulcanice și în cavitățile lavelor poroase alături de sulf nativ, cloruri și de alte minerale cum este cazul la Vezuviu.

În cantități mai mari se formează din soluții hidrotermale cu temperatură scăzută alături de auripigment, stibină, marcasită, pirită, cuarț, calcit și chiar gips.

Apare și ca depuneri din izvoare arsenifere termale, cum este cazul în Parcul Yellowstone din S.U.A.

În România se întîlnește la Moldova-Nouă, în regiunea Baia-Mare (la Dealul Crucii pe baritină cuarț sau între cristale de stibină, la Baia Sprie cu baritină, galenă, pirită, blendă etc., la Cavnic în cristale prismatice, mai rar tabulare sau aciculare, apoi la Băiuț (Lăpuș), Baia Borșa, la Săcărîmb (în cristale cu multe fețe), la Hondol, Zlatna și Sărișor (Vatra Dornei).

Hidrotermal se întîlnește în Mexic, la Allchar în Grecia și în Elveția la Binnental în dolomite cristaline.

Auripigment — As_2S_3. Monoclinic-pseudorombic; C_{2h}^5, cu $a_0=11{,}49$, $b_0=9{,}59$, $c_0=4{,}25$ Å; $\beta=90°27'$. $Z=4$.

Structural prezintă rețea stratificată. Cristalele au mai ales fețele (110), (210), (011), (100), (010). Deosebit de dezvoltate sînt cele din zonele [001]

și [103] (fig. 146). Cristalele sînt de obicei sub formă de prisme scurte, cu fețele adesea curbate și crescute unele între altele sau reunite în druze. Se prezintă mai ales ca agregate rotunjite sau stalactitice, în granule compacte sau în mase lamelare. Clivează după diagonala scurtă iar fețele de clivaj sînt striate orizontal. Friabil dar în lamele subțiri este flexibil. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 3,4—3,5. Culoare galbenă de lămîie sau galbenă portocaliu; pulberea

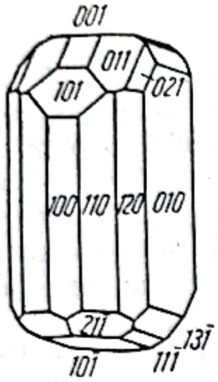


Fig. 145. Cristal de realgar.

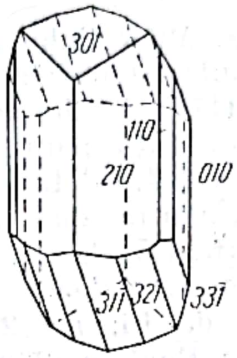


Fig. 146. Cristal de auripigment.

galbenă. Luciu gras pentru varietatea cu conținut mai bogat de blendă sau sidefiu pe fețele de clivaj. Pleocroic: $n_x = b = 2{,}4$; $n_y = 281$; $n_z = 3{,}02$.

Conține 60,96% As și 39,04% S. În tub închis și deschis prezintă aceleași reacții ca și realgarul. Topit pe cărbune cu carbonat de sodiu dă o globulă de arsen metalic. Ușor solubil în apă regală, în hidrat de potasiu și în amoniac.

Se formează, ca și realgarul, hidrotermal. În România se găsește la Baia Sprie, Cavnic, Moldova Nouă. Adesea apare ca produs de alterare al realgarului sau a altor minerale de arsen. Uneori se prezintă sub formă de agregate sferice, baccilare, reniforme așa cum se găsește în Ungaria la Tajowa. Sub formă de mari mase se găsește în Grecia la Allchar (NV de Salonic) și în Kurdistan. la Julamerk. Sub formă de cristale aciculare se găsește în mina Elbrus din Caucaz etc.

Se utilizează ca materie primă pentru obținerea trioxidului de arsen necesar în industria vopselelor.

Jeromit — auripigment cu conținut de seleniu. Apare sub formă de mase globulare la Jerom în Arizona. Este opac. Izotrop. Preparatul artificial este utilizat în pictură sub numele de „galben-regal".

O altă varietate care încă nu și-a găsit numele corespunde unui compus de forma As_2S_5. Se întîlnește în formațiunile fumaroliene în Valea celor 10 000 de fumuri (Alaska).

Dimorphin — As_4S_3. Rombic; D_{2h}. Prezintă fețele (111), (110), (101). Durit. 1,5. Gr. sp. 2,6. Culoare galbenă portocalie. Luciu adamantin; *n* foarte mare. Optic (—). Se întîlnește în Italia la Solfatara; varietatea sticloasă SAs s-a observat în Peru la Cerro de Pasco.

Se mai întîlnesc și alte varietăți ca de ex. *gerstleyit* în compoziția cărora sînt prezente Na, Li, Sb și alte elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Sribină (Antimonit) — Sb_2S_3. Rombic; D_{2h}^{16}, cu $a_0=11{,}22$, $b_0=11{,}30$, $c_0=3{,}84$ Å; $Z=4$. Prezintă numerose fețe (fig. 147): (111), (110), (010), (113), (211), (213), (102), (343) etc.

Cristalele sînt totdeauna prismatice și alungite, de obicei cu striuri verticale, terminate cu forme piramidale: cîteodată sînt subțiri chiar sub formă de fire. Adeseori se prezintă în formă de snopi, dispuși radial. Stibina poate

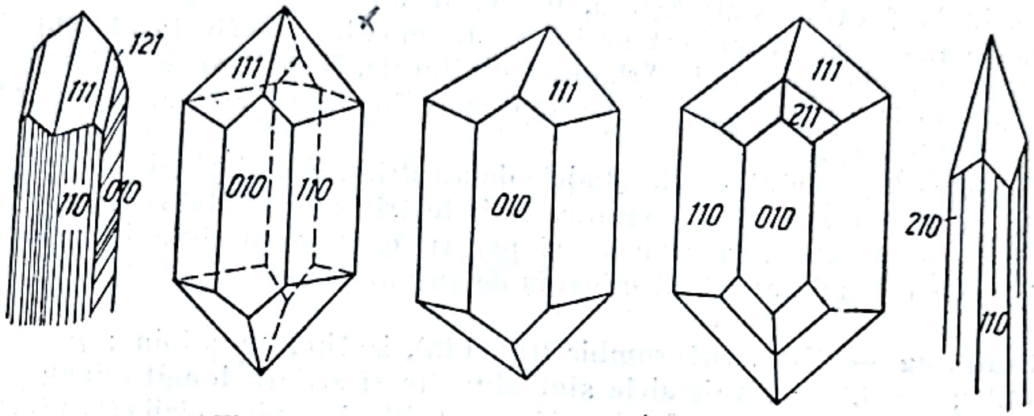


Fig. 147. Cristale de stibină cu diferite fețe.

fi și compactă sau în mase fibroase, granulare sau pufoase. Pseudomorfoze după diferite minerale. Clivează perfect după (110), fețele de clivaj avînd striuri orizontale. Mai poate cliva după bază sau prismă. Cristalele pot fi adesea răsucite și cu fețe ondulate. Durit. 2. Gr. sp. 4,5—4,6. Culoarea gri albăstruie sau chiar neagră-cenușie; fețele de clivaj sînt foarte strălucitoare, cu luciu metalic. Maclează rar, după (120).

În infraroșu $n_x=2{,}91$; $n_y=3{,}875$; $n_z=4{,}137$.

Prin alterare trece în diferiți oxizi de stibiu cu culori variabile, de la galben la brun, între care: valentinit, cervantit, senarmontit, kermesit etc.; unii oxizi pot avea culoare albă și luciu adamantin.

Metastibnitul este modificația amorfă de culoare roșie corespunzînd aceleași forme Sb_2S_3, dar conținînd și ceva Pb.

Analiza chimică a unei probe de stibină de la Baia Mare a arătat următoarele conținuturi (%): Sb=70,77, Pb=0,43, Fe=0,74, S=28,05, SiO_2=0,47.

Se topește ușor (548°) colorînd flacăra în albastru verzui, și dă o aureolă albă care se volatilizează în flacăra reducătoare. În tub deschis dă miros de SO_2 și un sublimat alb de oxid de antimoniu nevolatil. Solubil în HCl cu dezvoltare de H_2S; cu HNO_3 se transformă în oxid de antimoniu; cu nitrat de potasiu fierbinte se colorează în galben și apoi se dizolvă; din soluție acidă precipită sulfură de antimoniu de culoare portocalie.

Stibina se formează din soluții hidrotermale de temperatură joasă, adesea alături de cinabru, realgar, auripigment, baritină, fluorină și altele. Rar ia naștere prin sublimare din produse vulcanice. Foarte rar apare alături de plumb.

În România se întîlnește îndeosebi în legătură cu filoane epitermale aurifere sau polimetalice din regiunea Baia Mare: la Săsar, Dealul Crucii (Sb 70,77%),

Herja (Sb 71,24%), Baia Sprie (Sb 71,84%), Cavnic, Băiut, Baia Borşa; în Munţii Apuseni la Săcărîmb, Hondol, Măgura Topliţa, Fizeş, Trestia, Ruda Barza, Stănija, Baia de Arieş etc. Cristalele de stibină din ţara noastră, mai ales cele de la Baia Sprie, sînt raritǎţi, unele chiar unice, deoarece prezintă feţe speciale, de ex. (30.1.0) (15.4.0) iar altele străbat cristale de baritină.

Se mai găseşte la Wolfsberg în M-ţii Harz, în R.D.G. la Braunsdorf, în Cehoslovacia la Pribram şi Kremniţa, în Italia (Toscana), în U.R.S.S. (în Urali), în Anglia (Cornwal), Scoţia, Mexic, în Algeria, în Borneo, în Australia. Cristalele foarte lungi au fost găsite în Japonia la Jyo (în insula Shikoku). În Statele Unite se găseşte în Arkansas, California, New-Brunswick în Nevada. La Oruro în Bolivia se găseşte varietatea metastibnit. Mai apare în Africa de Sud, China ş.a.

Stibiul se întrebuinţează la aliajele de antifricţiune, aliat cu plumb şi zinc la fabricarea literelor de tipografie, în industria cauciucului (vulcanizare), a sticlei, în preparate farmaceutice şi pentru diferite produse de fitingărie. Stibina este cel mai important minereu de antimoniu.

Bismutina — Bi_2S_3. Ortorombic (fig. 148), izotipă cu stibina: $a_0=11,15$; $b_0=11,29$; $c_0=3,98$ Å. Cristalele sînt alungite şi striate longitudinal; aceste striuri provin din alternarea feţelor (110) cu (310) şi cu pinacoizii (100) şi (010). Cristalele pot fi izolate sau grupate. De obicei este compactă, în agregate ramificate, sferice sau foioase. Clivează bine după (010), (100), (101) sau (110). Se deosebeşte cu greu de stibină. Este friabilă. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 6,8—7,3. Culoare gri albăstruie sau albă de staniu; urma cenuşie cu luciu metalic puternic.

Conţine cîteodată fier şi cupru. Probe de la Ocna de Fier arată următoarele conţinuturi: Bi=76,97%, Fe=0,13—1,48%, Cu=0,32—1,55, S=17,35—19,73%.

În tub închis prin sublimare depune sulf şi degajă SO_2. În tub deschis degajă de asemenea SO_2 şi depune un sublimat alb. Pe cărbune se topeşte în flacăra de reducere, cu aureolă galbenă şi o globulă metalică de bismut. Cu

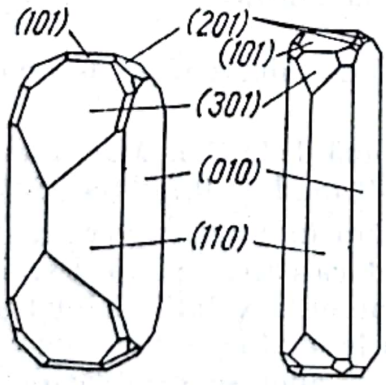


Fig. 148. Cristale de bismutină.

iodura de potasiu, dă o aureolă roşie. Acidul azotic o dizolvă dînd o soluţie incoloră şi depozit de sulf; prin adăugare de apă soluţia dă un precipitat alb.

Se formează mai ales în zăcăminte de contact eruptiv, cum este în România la Băiţa Bihorului şi Oraviţa. Se mai poate forma şi în faza de trecere spre pneumatoliză în filoane hidrotermale (la temperaturi ridicate), asociată de obicei cu bismut nativ, cu casiterită, stanin, wolfram, arsen, mispikel, calco-

Scanned with OKEN Scanner

pirită sau chiar cu aur nativ și de asemenea cu alte sulfuri, ca în România la Hondol. Poate apărea și din exalații vulcanice recente sau se poate afla și în aluviuni stanifere. Prin alterare în zona de oxidare trece în Bi_2O_3 și mai departe în carbonat.

Se găsește în R. D. Germană la Schneeberg și Altenberg, în Suedia la Bastnaes ș.a., în Anglia în diferite locuri din Cornwall, Devonshire și Cumberland; în Australia. Cele mai importante zăcăminte sînt în Bolivia la San Baldamero, Llallagua și la Huanina. În S.U.A. se găsește la Haddam (Connecticut), în Delaware, Pensilvania, Montana.

Se întrebuințează la prepararea aliajelor ușor fuzibile, la fabricarea sticlelor cu refringență ridicată, în preparate chimice, în produse farmaceutice etc.

Guanajuatit (*frenzelit* sau *selenobismutit*)—$Bi_2(Se, S)_3$ este un mineral isomorf (isotip) cu bismutina. Se întîlnește în cristale aciculare sau în agregate cu structură radiară. Clivează distinct după ((010). Se aseamănă cu bismutina. Se întîlnește în minereul de bismut de la Sierra de S-ta Rosa din Guanajuato Mexic și în Salmon, Idaho. Cîteodată guanajantitul pare să fie romboedric, homeotip cu tetradimitul cînd se numește *paraguanajuatit* (vezi mai jos).

Tetradimit — Bi_2Te_2S sau **$Bi_2(TeS)_3$**. Romboedric; D^5_{3d} —$R3m$. Prezintă o structură tipic stratificată. $a_0=4{,}32$, $c_0=30{,}07$ Å ($a_{rh}=10{,}33$ Å; $\alpha_{rh}=24°10'$; $Z=1$; $c_0/a_0=6{,}96$.

Se întîlnește frecvent sub formă de agregate fibroase sau lamelare. Cristale tabulare sau romboedrice apar rar.

Maclează după $(01\bar{1}2)$; alteori formează macle cvadruple $(01\bar{1}8)$. Este de culoare cenușie de oțel cu luciu puternic metalic. Are capacitate de reflexie foarte ridicată. Durit. 1,5—2,0. Gr. sp. 7,24—7,54. Clivează perfect după (0001). Este flexibil în foi subțiri. Slab conducător de electricitate; este termoelectric. Poate conține Se (uneori pînă la 1%) și în cantități neînsemnate Au, Cu, Pb. Probe de la Băița Bihor arată Bi=57,42%, Te=35,69%. Se topește ușor pe cărbune, cu miros de SO_2 și de seleniu. Cu sulf și KI dă o aureolă de culoare portocalie deschisă (datorită bismutului). Se dizolvă în H_2SO_4 concentrat, iar soluția, după încălzire, se colorează purpuriu (caracteristic pentru Te). Se dizolvă ușor în HNO_3.

Genetic apare mai ales în zăcăminte hidrotermale aurifere (de exemplu la Stănija) în gangă de cuarț asociat cu diferite sulfuri: pirită, pirotină, calcopirită, tetraedrit, bismutină etc. sau în zăcăminte de contact ale intruziunilor de granodiorite banatitice.

În zona de oxidare trece în Bi_2O_3 cu TeO_2, denumit *ocru de bismut*.

În România se găsește la Băița Bihor, Oravița, Sasca Montană.

Se cunoaște în Colorado, în Japonia, în Canada și în Australia de est. În Suedia apare în galenă sub formă de incluziuni lamelare paralele cu (111). Se mai găsește în Cehoslovacia, în U.R.S.S. la Turinsk (Uralul de Nord) la Kumak (Uralul de sud) și în diferite locuri în Siberia.

Ciclovaitul—$Bi_2Te(S, Se)_2$ descoperit în skarnele de la Oravița.

Ikunolit—Bi_4SeS_2: $a_0=4{,}15$, $c_0=39{,}19$ Å. Găsit în mina Ikuno din Japonia și la Orijarvi în Finlanda. Izitop cu mineralul numit *joseit* și cu *laitakaritul*—Bi_4Se_2S: $a_0=4{,}23$, $c_0=39{,}93$ Å.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc 2 forme de *joseit*: *joseit* (*A*)—Bi_4TeS_2(?), cu a_0=4,25; c_0=39,77 Å. Găsit la San José în Brazilia, în Anglia la Cumberland („*Grünlingit*"), în Spania („*Oruetit*"). *Joséit* (*B*)—Bi_4Te_2S, cu a_0=4,34; c_0=40,83 Å. Găsit de asemenea la San José în Brazilia.

Toate varietăţile ikunolitului (cu Se sau cu Te) au aceeaşi culoare, duritate şi clivaj ca şi tetradimitul.

Identice cu tetradimitul şi joseitul sînt şi următoarele minerale înrudite, cu structură stratificată: *paraguanajuatit*—$Bi_4(Se, S)_5$: a_0=4,08; c_0=54,7 (de la Guanajuato din Mexic); *Hedleyt*—$Bi_{14}Te_6$, cu a_0=4,47, c_0=119,0 Å.

Telurobismut—Bi_2Te_3, mineral de temperatură mai ridicată (nu însă în toate zăcămintele) sub formă de amestec de cristale, întîlnit la Boliden în nordul Suediei şi în alte zăcăminte alături de tetradimit.

Wehrlit (*Pilsenit*), probabil Bi_3Te_2, cu a_0=4,43, c_0=29,91 Å (cu 30% Te). Gr. sp.=8,4. A fost întîlnit în Slovacia.

Molibdenit — MoS_2. Hexagonal; D^4_{6h}. Unele cristale (de exemplu în Pensilvania) au bine dezvoltate feţele $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, (0001), $(000\bar{1})$, $(20\bar{2}1)$, $(30\bar{3}1)$. Prezintă o structură tipic stratificată, destul de complicată: a_0=3,16, c_0= =12,32 Å. Stratele de molibden sînt aşezate între 2 strate de sulf paralele cu baza.

Cristalele sînt de obicei tabulare sau în prisme foarte scurte, cu feţele laterale striate orizontal. Se mai găseşte şi compact sau în agregate foioase cu feţe curbate. Pe unele cristale s-au găsit şi macle. Clivaj bazal perfect, datorită legăturilor foarte slabe dintre stratele structurale; feţele de clivaj au adesea striuri perpendiculare pe laturile bazei hexagonale (fig. 149). În lamele subţiri este flexibil. Este casant şi gras la pipăit. Luciu metalic. Durit. 1—1,5. Gr. sp. 4,6—4,9. Culoare gri albăstrui. Pe hîrtie urma este cenuşie, iar pe placa de porţelan verzuie; în lamele foarte subţiri este transparent şi lasă să treacă o lumină verzuie.

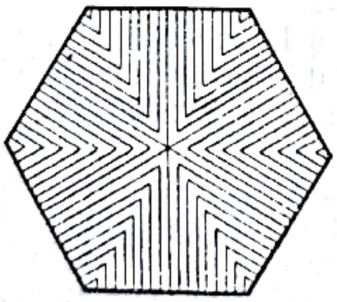


Fig. 149. Cristal de molibdenit cu striuri pe faţa de bază hexagonală.

Conţine uneori urme de Au, Ag şi infinitezimale urme de reniu. La suflător colorează flacăra în verde-galben şi este infuzibil. Pe cărbune degajă SO_2 şi lasă o aureolă albă; arde cu greu şi necomplet. Dacă la perla de borax se adaugă şi salpetru, atunci acesta colorează flacăra de reducere în brun. Topit cu salpetru dă o soluţie apoasă incoloră, căreia dacă i se adaugă zinc şi acid clorhidric sau clorură stanoasă, se colorează mai întîi în albastru, apoi în verde şi în cele din urmă brun. HNO_3 îl atacă lăsînd un depozit alb, pulve-

Scanned with OKEN Scanner

rulent de MoO_3. Cu apa regală dă o soluţie verde. Acidul sulfuric la fierbere îl atacă foarte greu.

Genetic, molibdenitul este legat de soluţiile hidrotermale de temperatură înaltă. În aceste zăcăminte apare în parageneză cu cuarţ, uneori separat în vinişoare foarte fine, alteori dispers în masa cuarţului, căruia îi imprimă adesea o culoare cenuşie sau albăstruie. În unele cazuri este însoţit de mică, fluorină, wolframit±beril sau turmalină, iar în altele de calcopirită, pirită, pirotină şi alte sulfuri. Apare şi ca impregnaţii în skarne asociate intruziunilor de granite-granodiorite, precum şi în filoane pegmatitice-pneumatolitice.

În România se întîlneşte la Baia-Borşa, Crucea (Vatra Dornei) şi Plavişeviţa în gabrouri cu pirotină; la Teregova în pegmatite; la Sasca Montană, Săvîrşin-Cerbia, Băiţa Bihorului; la Ilba, Baia Sprie, Ruda-Barza şi Zlatna, împreună cu aur, argint şi malachit (?).

Se cunoaşte în zăcăminte în Cehoslovacia la Zinwald, în R.D.G. la Altenberg şi în şisturile cuprifere de la Mansfeld, în Norvegia la Telemarken şi în alte locuri, în S.U.A. la Cumberland, apoi în Colorado, Ontario, Pensilvania etc., în Australia la Kingsgate etc., în Namibia şi în alte locuri.

Prin alterare în zona de oxidare trece în powellit ($CaMoO_4$) pseudomorfoze după molibdenit.

Este o importantă sursă de molibden. Acest element este întrebuinţat la fabricarea oţelurilor de calitate superioară, în electrotehnică, industria chimică, în vopselărie în T.F.F. etc.

Jordisit. Varietate amorfă de MoS_2 cu luciu ca de cărbune şi spărtură concoidală. Se alterează foarte repede, trecînd la *ilsemannit* ($Mo_3O_8 + H_2O + H_2SO_4$) de culoare cernelei albastre. Se găseşte în Austria la Bleiberg, în S.U.A. la Marysvale (Utah) şi în Colorado etc.

Tungstenit — WS_2. Grupa spaţială D^4_{6h}. Structural similar cu molibdenitul. Durit. 2,5. Gr. sp.=8,1. Uneori poate fi pămîntos. Se găseşte în Utah.

Patronit (Rizopatronit). Mineral cu compoziţie complexă cu predominarea $V(S_2)_2$ Monoclinic: $C^6_{2h}-C2/c$ cu $a_0=12{,}67$, $b_0=10{,}41$, $c_0=12{,}11$ Å; $\beta=148°22'$; $Z=8$. Culoare închisă. Apare adesea alături de S şi în cărbuni. De multe ori cu bravoit şi cu *quisqueit*, o varietate de asfalt de la Minas Ragra şi Yauli din Peru.

Şisturile cuprifere de la Mansfeld din R. D. Germană conţin un important procent de molibdenit amestecat uneori cu seleniu. Se poate uşor confunda cu grafitul.

7.2. Sulfuri, seleniuri, telururi, arseniuri de metale

Diskrasit — Ag_3Sb. Rombic; C^1_{2v}, cu $a_0=2{,}99$, $b_0=5{,}23$, $c_0=4{,}82$ Å, $Z=1$. Prezintă feţele: (001), (110), (111), (112), (100), (201). Cristalele au mai rar aspect hexagonal.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalele sînt scurt prismatice sau tabulare, cu feţele de prismă striate vertical. Macle de doi sau trei indivizi după feţele prismei (110), (001). Se prezintă în agregate granulare sau în mase compacte. Clivează după (001) sau după (011), rareori după prismă. Uneori este sfărîmicios. Durit.=3,5. Gr. sp. 9,4—10. Luciu metalic puternic. Culoare argintie-alb de staniu, uneori galben sau gri închis.

Constituţia chimică variază de la Ag_2Sb la Ag_3Sb şi chiar la Ag_6Sb, cu 64,29—84,38% Ag şi 35,71—15,62% Sb. Analize de cristale de la Andreasberg arată: 27,56% Sb, 72,44% Ag, iar altele de la Wolfach arată 15,81% Sb şi 83,85% Ag.

Probabil este un amestec de Ag_2Sb cu cantităţi variabile de argint, sau un aliaj de Ag şi Sb în proporţii variabile.

În tub deschis dă un sublimat de oxid de antimoniu, care acoperă mineralul cu o pătură de culoare galbenă. Pe cărbune se topeşte uşor şi lasă un depozit de stibiu care după încălzire prelungită se aglomerează sub forma unei globule de argint. Solubil în acid azotic; prin evaporare soluţia rezultată lasă un reziduu galben (amestec de azotat şi antimoniat de argint).

În general este de origine hidrotermală, însoţind alte minerale de argint şi mai rar minerale de antimoniu şi arsen.

În România se găseşte la Băişoara alături de aur şi altele, apoi la Cavnic cu calcit, pirargirit etc. şi la Zlatna. Cu acceeaşi origine se mai găseşte în R.F.G. la Wenzelgang şi la Andreasberg, în Franţa la Allemont, în Spania la Cassala, în Bolivia la Chanarcillo, în Chile etc.

Huntilit. Varietate cu Ag nativ sub forma de cristale mixte cubice; cînd conţine Sb metalic pînă la 11% se numeşte *animikit*, iar cînd conţine Bi pînă la 10% se numeşte *chilenit*. Găsit la Copiapo în Chile.

În România a fost semnalat la Intregalde (Alba).

Horsfordit — Cu_6Sb. Compact cu luciu metalic puternic; conţine Sb pînă la 26%. Culoarea alb de argint. Se alterează uşor. Durit. 4—5. Gr. sp. 8,8. Este sfărîmicios. Formează zăcăminte importante la Mytilene în Asia mică

Koutekit. Este o varietate hexagonală cu Cu_2As, cu $a_0=11{,}51$ şi $c_0=14{,}54$ Å; $Z=42$ (?). Formează macle lamelare. Se găseşte sub formă de cruste cristaline pe safflorit ($CoAs_2$). Durit. 4. Se găseşte la Černy-Dul (Cehoslovacia).

Domeykit — Cu_3As. Cînd cristalizează cubic (T_d^5, $a_0=9{,}61$ Å, $Z=16$) este numit α-domeykit iar cînd cristalizează hexagonal ($a_0=7{,}10$, $c_0=7{,}24$ Å) este numit β-domeykit. Se poate găsi şi în mase globulare compacte, cu spărtură neegală sau concoidală. Durit. 3—3,5. Gr. sp. 7,2—7,75. Luciu metalic. Alb de staniu sau argintiu cu reflexe galbene, alteori cenuşiu de fier. Conţine 71,7% Cu şi 28,3% As. Varietatea β conţine ceva Sb, care înlocuieşte As şi se numeşte *stibiodomeykit.*

În tub deschis dă un sublimat cristalin de anhidridă arsenioasă. Pe cărbune degajă miros de arsen şi lasă o globulă neagră, care încălzită cu carbonat de sodiu dă cupru metalic. Insolubil în acid clorhidric, solubil în acid azotic.

Ambele varietăţi sînt hidrotermale.

Scanned with OKEN Scanner

În România apare teletermal, împreună cu algodonit la Intregalde (jud. Alba).

Se mai găseşte în Chile la minele Algodones în Coquimbo şi la San Antonio în Copiapo, în R. D. Germană la Zwickau (în porfire), în Statele Unite la Portage Lake şi Lacul Superior, în Iran la Talmessi etc.

Mohawkitul are compoziţia Cu_3As, ca şi domeykitul, căreia i se mai adaugă Ni şi Co. Se poate întîlni masiv, fin granular. Culoare verde gălbuie. Durit. 3,5. Gr. sp. 8,07. Se găseşte în S.U.A. la Mohawk (Michigan).

Ledouxit. O soluţie solidă care corespunde formulei Cu_1As găsit în S.U.A. la Mohawk.

Dinerit. Modificaţie cubică de Ni_3As de culoare verde, găsit în Austria la Salzburg.

Algodonit — Cu_6As. Hexagonal; D_{6h}, cu $c/a=1{,}622$; $a_0=2{,}59$, $c_0=4{,}23$ Å; $Z=2$ (Cu, As). Se găseşte şi compact cu luciu metalic puternic. Culoare deschisă, dar trece repede în cenuşiu. Durit. 4. Gr. sp. 8,4. Conţine 16,5% As. Studiul cu raze X (Machatschki) arată că este vorba de două substanţe cu aceeaşi compoziţie, una cu reţea cubică şi alta cu reţea hexagonală. Se aseamănă cu domeykitul. Se găseşte în Chile la Algodones şi în S.U.A. în regiunea Lacului Superior, avînd origine hidrotermală.

În România a fost semnalat la Intregalde.

Whitneit — Cu_9As (cu 11,16% As). Cristalizează cubic. Polizat arată un luciu metalic alb roşietic, care trece repede într-un brun închis. Gr. sp.= =8,4—8,6. Culoare pal roşietic. Se găseşte în S.U.A. în regiunea Lacului Superior asociat cu algodonit şi domeykit.

În România a fost semnalat la Intregalde.

Novakit — Cu_4As_3. Cristalizează tetragonal: $a_0=8{,}21$, $c_0=11{,}88$ Å. Se întîneşte alături de koutekit cu reflexe asemănătoare cu ale arseniului metalic.

Cocinerit — Cu_4AgS. Este masiv. Culoare argintie, cenuşiu, cîteodată pămîntos. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,1. Se găseşte în Mexic la Cocinera.

Stützit (v. **Empressit**) **— Ag_4Te(?).** Se întîlneşte rar. În România se găseşte la Săcărîmb, cu 77,5% Ag, 22,5% Te.

Rickardit — Cu_4Te_3 sau $\approx Cu_3Te_2$. Cristalizat tetragonal; D^7_{4h}, cu $a_0=3{,}98$, $c_0=6{,}12$ Å. Durit. ≈ 3. Gr. sp. 7,6. Se topeşte uşor. Opac. Culoare spre roşu violet, strălucitor şi puţin mai închis decît umangitul (Cu_3Se_2). Se găseşte la Vulcan în Colorado, în Arizona, la Ookiep Africa de Sud şi în alte părţi.

Weissit — Cu_2Te (cu ceva deficit în Cu). Anizotrop. Hexagonal (?), $a_0=12{,}14$, $c_0=21{,}71$ Å. Adesea paramorf după o formă cubică ($a_0=10$ Å). Durit. 3. Gr. sp. 6. Culoare cenuşiu deschis. Asociat adesea cu pirită, telur

Scanned with OKEN Scanner

elementar, silvanit, petzit și mai rar cu rickardit. Se întîlnește la Vulcan în Colorado și în unele zăcăminte din Arizona.

Maucherit — Ni_3As_2. Tetragonal; D_{4h}^{19}, cu $a_0=3{,}43$, $c_0=21{,}87$ Å; $Z=4$. Mai rar se prezintă în cristale frumos dezvoltate, adesea sub formă de plăcuțe cu simetrie pătratică sau simple bipiramide cu sau fără fețe de bază. De obicei sub formă de foițe în calcit, în nichelină, în cobaltină sau în chloantit. Durit. 5. Gr. sp. 8. Luciu metalic. Culoare alb-roziu trecînd către un roșu cenușiu. Conține cam 52% Ni și chiar ceva Co. Solubil în HNO_3 concentrat. Ușor fuzibil. S-a întîlnit alături de nichelină și cloantit pe crăpături ale șisturilor cuprifere din R.D.G. de la Mansfeld, în Maroc la Bou Azzer, în regiunea cobaltiferă din Canada.

Galenă — PbS. Cubic, holoedric, cu rețeaua de tipul NaCl; $a_0=5{,}94$ Å. Fețele obișnuite sînt: (100), (111), (110), simple sau combinate, diverse trioctaedre din care mai frecvent este (322), apoi trapezoedre ca de ex. (211), (311)

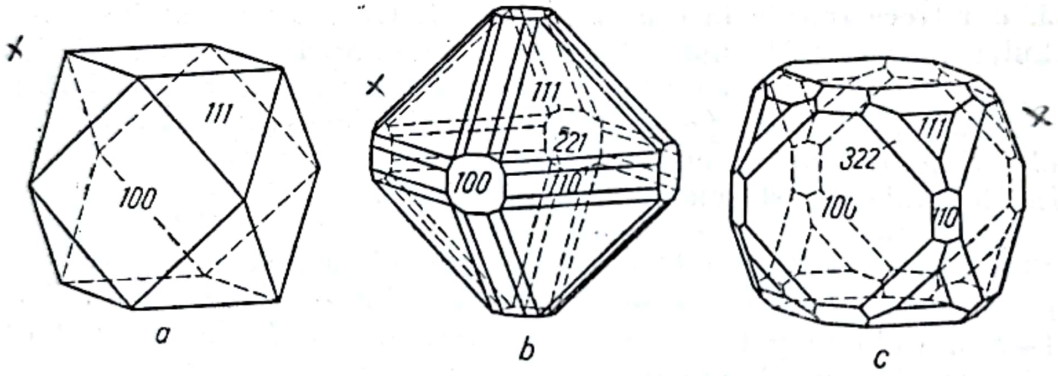


Fig. 150. Cristale de galenă.

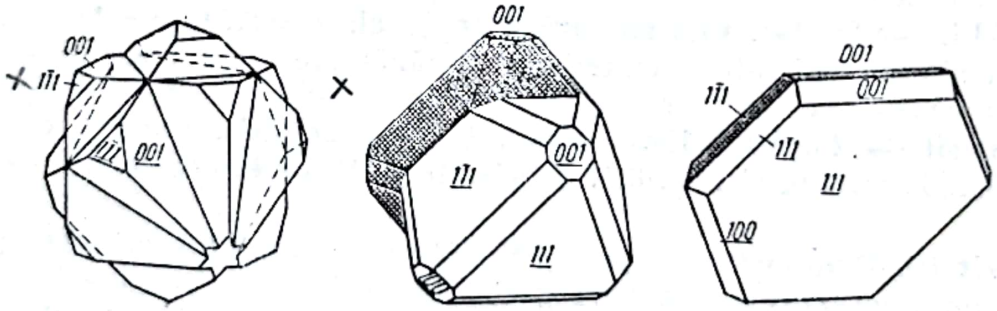


Fig. 151. Macle de galenă.

sau altele concrescute în diverse moduri cu fețele combinate și cu muchiile și colțurile rotunjite (fig. 150). Macle după (111) (fig. 151). Cristalele pot fi tabulare (fig. 151, *c*). Se cunosc pînă acum cca 8 trioctaedri, 18 trapezoedri, 5 hexakisoctadri. Uneori cristalele sînt mari și izolate, alteori mici și în grupe. Se găsește de obicei în mase cu clivaj cubic (100) foarte pronunțat. Poate fi striată, tabulară cu muchii curbate, granulară, reniformă, cîteodată compactă sau cu structură foarte fin granulată. Durit. 2,5—2,75. Gr. sp. 7,4—7,6.

Scanned with OKEN Scanner

Culoare cenușie albăstrui, pulberea cenușie. Luciu metalic puternic pe fețele de clivaj proaspete, care mai tîrziu devin mate.

Conține 86,6% Pb și 13,4% S. Unele varietăți conțin argint (0,01—1,03%), aur, seleniu, zinc, cadmiu, antimoniu, bismut, cupru, fier și diferite sulfuri.

În tub deschis dă miros de SO_2, precum și un sublimat de S și $PbSO_4$. Pe cărbune mai întîi decrepită, apoi se topește și după ce a pierdut sulful dă o globulă de plumb, care prin continuarea încălzirii se oxidează formînd o aureolă galben-brună de oxid de plumb, de multe ori lăsînd chiar o globulă mică și strălucitoare de argint. Solubilă în HNO_3 cu dezvoltare de vapori nitroși și depozit de S și un precipitat alb de $PbSO_4$. Greu solubil în HCl fierbinte. Prin răcire soluția depune $PbCl_2$.

Foarte răspîndită în filoane hidrotermale alături de blendă, pirită, cuarț, calcit, fluorină și baritină; flotează ușor, ceea ce permite separarea de blendă.

În calcare și dolomite se întîlnește ca depunere metasomatică asociată cu blenda, în zăcăminte cu forme neregulate. Prin oxidare atmosferică galena se acoperă cu o crustă de anglezit ($PbSO_4$) care spre suprafață trece în cerusit ($PbCO_3$); aceștia fiind greu solubili protejează partea centrală a galenei, făcînd-o rezistentă la intemperii; așa se explică prezența galenei sub formă de concrețiuni în argile sau în aluviuni. În zonele de oxidare a zăcămintelor de plumb mai pot fi întîlnite și alte minerale de Pb greu solubile, de ex. arseniați vanadați, fosfați molibdați etc.

În România galena se întîlnește formînd corpuri și lentile în cristalin la Baia Borșa sau în cristalinul Bistriței la Cîrlibaba, Crucea, Broșteni asociată cu calcopirită, blendă, pirită. Tot în cristalin formează filoane și lentile hidrotermale vechi la Valea lui Stan (cu arsenopirită auriferă) și la Muncelul Mic (Poiana Ruscă). În filoane hidrotermale se găsește la Ostra, Jolotca, Tulgheș, Somova, Turcoaia sau în skarnele de la Sasca-Oravița, Ciclova, Dognecea, Ocna de Fier. Des întîlnită în regiunea filoniană de la Baia Mare (la Ilba, Nistru, Băița, Baia Sprie, Cavnic etc.) în parageneze foarte variate și cu aspecte cristalografice diferite. Se întîlnește de asemenea în munții Tibleșului, Rodnei, în Munții Apuseni și Harghita. Se cunoaște și în formațiuni sedimentare la Valea Argintăria din regiunea Pleși (Rîmnicul-Sărat).

Se găsește în Munții Hartz și la Freiberg în R.D.G., în Cehoslovacia la Přibram, la Sala în Suedia (metasomatică), în U.R.S.S. la Nercinsk (Siberia), în Austria, Algeria, Chile, Bolivia, Maroc. În S.U.A. se găsesc zăcăminte importante în Illinois, Missouri, Iowa, Wisconsin, New York (Rossie), Maine, Massachussetts, Pensylvania, Virginia, California, Arizona, Colorado (Leadville) etc.

Galena este principalul minereu de Pb, a cărui utilizare este bine cunoscută. Mai amintim că o bună parte este utilizată pentru prepararea de litargă (PbO) necesară vopselelor (miniul, vopsea galbenă) sau în industria smalțurilor.

Argintul din galene este legat mai ales de veniri hidrotermale cu plumb. Asemenea zăcăminte se exploatează uneori aproape numai pentru conținutul în argint.

Cuproplumbit — $Cu_2S \cdot 2PbS$(?). Este un mineral asemănator cu galena. Uneori corespunde formulei $5Cu_2S \cdot PbS$. Alteori are compoziția $3Cu_2S \cdot PbS$, cînd se numește *alisonit*. Acesta are culoare albastră-violacee și se găsește

în Mina Grande din Chile. Nu se cunoaşte exact dacă este un mineral omogen sau de alteraţie şi nici sistemul de cristalizare nu este sigur (cubic sau ortorombic).

Altait — PbTe. Cubic cu reţeaua cubului centrat pe feţe: a_0=6,45 Å. De obicei este compact sau în agregate masive granulare, rareori cu forme cubice. Ductil. Durit. 2,5. Gr. sp. 8,16—8,2. Luciu metalic. Clivează după (001) şi (110). Culoarea alb de staniu sau gălbuie. Conţine 37,7% Te şi 62,3% Pb. O parte din Pb poate fi înlocuită prin Ag (1%). În tub închis se topeşte şi dă un sublimat alb fuzibil; pe cărbune colorează flacăra în albastru; în flacăra de reducere se topeşte lăsînd o globulă cu un sublimat brun care devine strălucitoare ca de Ag. Se dizolvă în HNO_3.

Genetic se constată a fi în legătură cu procese hidrotermale de temperatură medie şi scăzută, găsindu-se împreună cu alte telururi (săcărîmbit, silvanit, hessit) sau cu sulfuri (galenă, blendă, pirită, calcopirită etc.), alături de cuarţ şi calcit.

În România se găseşte la Băiţa Bihor, Săcărîmb (cu 35,55—37,55% Te), Ruda-Barza, Stănija, Bucium, Baia de Arieş etc.

S-a găsit în mina Savodinsk din Altai, de unde şi numele. S-a mai găsit la Coquimbo în Chile, în California la Stanislaus Mine (Calaveras), în Colorado la Red Cloud Mine, în Carolina de Nord şi în Birmania.

Se întrebuinţează la extragerea telurului.

Oldhamit — CaS. Cubic; O_h^5. Asemănător ca structură cu galena către a blendei. Gr. sp. 2,58. Culoare închisă. n=2,14. Se întîlneşte în meteoriţi feroşi sau pietroşi. Apare şi în unele procese de formare a mineralelor.

Clausthalit — PbSe. Cubic, cu a_0=6,15 Å. În mase compacte sau agregate globulare cu spărtură cubică ca şi galena. Asemănător în multe privinţe cu galena. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 8,2—8,8. Luciu metalic. Culoare cenuşie de plumb, pulberea cenuşie.

Conţine 72,38% Pb şi 27,62% Se. O parte din plumb este înlocuită prin argint pînă la 11,67%, alte varietăţi conţin şi cobalt (3,14%). În tub închis decrepită, în tub deschis dă sublimat de seleniu şi de Se_2O.

Pe cărbune degajă vapori cu miros de seleniu şi colorează flacăra în albastru; dă un depozit gri, apoi roşu de seleniu şi galben de oxid de plumb. Nu se topeşte, dar se volatilizează; cu Na_2CO_3 pe cărbune dă o globulă metalică de plumb. Varietăţile ce conţin cobalt (tilkerodit) dau cu borax reacţiile cobaltului. Solubil în HNO_3.

În România a fost întîlnit în minealizaţia cupriferă de la Deva cu calcopirită, bornit, molibdenit, pirită.

Se găseşte la Zinken, la Clausthal, Tilkerode, Zorge în Munţii Harz, în Spania în minele de la Rio Tinto, în Argentina la Cerro de Cacheuta şi în ganga uraniferă de la Lacul Athabaska.

Zorgit. Se găseşte în mase compacte sau granular, casant. Durit. 2,5. Gr. sp.=7—7,5. Luciu metalic, de culoare gri, roşietic, galben sau albastru;

Scanned with OKEN Scanner

pulberea neagră. Este o seleniură de plumb și cupru cu compoziție variabilă. Pare a fi un clausthalit impur. Analiza unei probe de la Tilkerode a arătat (în procente): Se=34,26; Pb=47,43; Cu=15,45; Ag=1,29.

Pirognostic prezintă aceleași reacții ca și clausthalitul, la care se adaugă și reacțiile cuprului; prin cupelare se obține o globulă de argint.

Se găsește ca și clausthalitul la Tilkerode și Zorge în Munții Harz, în Argentina la Cacheuta Mendoza.

Argentit — Ag_2S. Peste 176°C este cubic; O_h^9, cu $a_0=4{,}89$ Å; $Z=2$ (fig. 152). Structură ca a fluorinei. Se observă fețele (100), (111), (110), (310), (210), (320), (221), (311) și (211). Sub 176°C prezintă o structură monoclinică și se numește *acantit*, cu $a_0=9{,}49$, $b_0=6{,}93$, $c_0=8{,}30$ Å; $\beta=124°$; $Z=8$ (în fig. 153 indicii monoclinici sînt subliniați). Macle prin pătrundere după octaedru (111). Cristalele apar deformate și neregulate; cîteodată izolate, alteori în grupe în formă de scări sau în druze. Se mai găsește și sub formă de fire, arborescent, în lamele, compact sau în pseudomorfoze după argint, nativ proustit, pirargirit, stefanit etc. Clivează greu după (110) și (100). Spărtură neregulată. Flexibil și maleabil. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 7—7,4. Culoare gri-albastru, negricios, adesea negru sau brun. Puțin strălucitor. Urma cenușie, luciu metalic în spărtură proaspătă. Bun conducător de electricitate numai

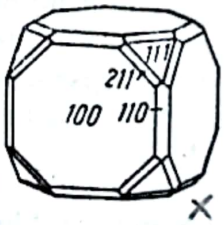


Fig. 152. Cristal de argentit.

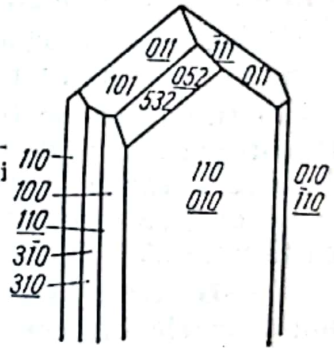


Fig. 153. Cristal de acantit (indicii monoclinici subliniați).

la temperaturi înalte. Se oxidează repede. La suflător pe cărbune se topește și se umflă, degajă SO_2 și lasă o globulă de Ag. Se dizolvă în HNO_3 cu depozit de sulf. Conține 87,07% Ag și 12,93% S.

Apare adesea în zăcăminte hidrotermale de temperaturi scăzute, de multe ori asociat cu argint nativ sau cu alte minerale argentifere.

Sub numele de *acantit* (fig. 153) apare în părțile inferioare ale zonelor de oxidare a zăcămintelor de sulfuri argentifere, alături de: kerargirit (AgCl), argint nativ, ceruzit ($PbCO_3$) etc.

Foarte adesea se găsește asociat în zăcăminte cu galenă, tetraedrit, calcopirită, bornit, pirită și cu minerale de cobalt și nichel — în gangă de cuarț calcit, limonit etc.

În România apare în legătură cu mineralizații pirometasomatice hipotermale la Oravița, Ciclova Română, Băița Bihor sau în filoane hidrotermale la Ilba, Săsar, Cavnic, Baia Sprie, Băiuț, Săcărîmb, Roșia Montană, Baia de Arieș, Rodna, Măgura-Toplița, Stănija (uneori aurifer), Techerău (cu calcopirită și aur).

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea se găseşte în R. D. Germană la Freiberg, Schneeberg, Anaberg, Marienberg, Johanngeorgenstadt; în Cehoslovacia la Joachimov şi Cremniţa, în Norvegia la Kongsberg, în Sardinia, Mexic, Peru, Chile, în S.U.A. la Comstock (în Nevada), în U.R.S.S. la Zmeinogorsk (Altai), la Nercinsk (Transbaical) şi Verhoian.

Constituie o sursă principală de extracţie a argintului.

Jalpaitul — $3Ag_2S \cdot Cu_2S$. Pseudo-cubic. S-a găsit la Jalpa în Mexic. A fost semnalat în ţara noastră în mineralizaţia polimetalică de la Ilba (Baia-Mare).

Hessit — Ag_2Te. Se întîlneşte sub forma unei modificaţii cubice, cu $a_0 = 6{,}58$ Å; $Z=4$. Pe unele cristale mari de la Boteş în regiunea Bucium (cunoscut şi sub numele de *botesit*) se găsesc feţele (100), (110), (111), (221), (210), (310) etc. Sub 155°C se transformă în lamele cu simetrie monoclinică. Alteori se întîlnesc cristale mari monoclinice, cu $a_0=8{,}09$, $b_0=4{,}49$, $c_0=8{,}96$ Å; $\beta=123°20$; $Z=4$).

Cristalele apar adesea cubice, dar pot fi şi alungite după o muchie a cubului şi deformate. De obicei compact sau în asociaţii granulare. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 8,13—8,45. Luciu metalic. Culoare gri de plumb sau gri de oţel.

Este o telurură de argint care conţine 63,3% Ag şi 36,7% Te. Poate conţine urme de Fe, Pb, S, iar o parte din Ag poate fi înlocuită prin aur.

În tub închis se topeşte şi dă un slab sublimat de anhidridă teluroasă. Pe cărbune se topeşte lăsînd o globulă de anhidridă teluroasă ce conţine argint. Încălzit în tub cu pulbere de cărbune şi carbonat de sodiu produce o telură de sodiu care se dizolvă în apă colorîndu-se în roşu. Se dizolvă în acid azotic cu formare de telurat de argint care după cîtva timp cristalizează.

Îşi datorează originea unor procese pirometasomatice hipotermale, sau hidrotermale. Cu geneză pirometasomatică apare în Romînia la Băiţa Bihorului (Valea Seacă), iar cu origine hidrotermală în regiunea Baia Mare (unde pot fi întîlnite concreşteri myrmekitice cu silvanit), la Săcărîmb alături de cuarţ, petzit, rodocrozit, săcărîmbit, aur etc., la Boteş (Bucium), la Brad şi la Baia de Arieş.

Cu aceleaşi geneze se găseşte în Munţii Altai (mina Savodinsk), în Chile lîngă Coquimbo, în Noua Zeelandă, în S.U.A. în mina Stanislaus din California, în Colorado la Red Cloud Mine, în Utah etc.

Petzit $(Ag, Au)_2Te$ sau Ag_3AuTe_2. Cubic, cu $a_0=10{,}38$ Å. Se găseşte însă şi în mase compacte sau fin granulate. Uşor sectil sau casant. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 8,7—9,02. Luciu metalic. Culoare cenuşie de oţel sau negru. Cîteva analize au arătat următoarele conţinuturi:

Săcărîmb (România): Te 34,98%; Ag 46,76%; Au=18,26%.

Stanislaus Mine (California): Te 32,23%; Ag 42,14%; Au 25,63%.

Pirognostic prezintă aceleaşi reacţii ca şi hessitul, dînd o globulă ce conţine aur şi argint. Are origine hidrotemală.

Scanned with OKEN Scanner

În România se găseşte la: Săcărîmb, Băiţa (Baia Mare), Ruda-Barza, Stănija, Bucium, asociat cu pirită, blendă, galenă, tetraedrit, sau cu hessit, silvanit, altait; la Baia Mare în mineralizaţiile de telururi sau ca vinişoare în plaje de altait; la Ruda-Barza în calcopirită; la Curechi, Stănija şi Bucium sub formă de vinişoare în blendă sau sub formă de incluziuni în hessit.

Se cunoaşte şi în Colorado la Red Cloud Mine, apoi în California în minele Stanislaus şi Golden Rule.

Aguilarit — Ag_4SeS. Aspect cubic scheletiform. Structural arată o simetrie mai inferioară. Se întîlneşte şi în ace mai mult sau mai puţin fine în Mexic la Guanajuato.

Naumannit — Ag_2Se. Este compact sau în lamele subţiri ce formează mase granulare. Se prezintă sub forma a două modificaţii: monoclinică şi cubică (în dodecaedru romboidal). Clivează uşor cubic. Foarte sectil şi maleabil. Durit. 2,5 Gr. sp. 8. Luciu metalic. Culoare negru de fier. Conţine 73,19% Ag şi 26,81% Se; uneori conţine şi pînă la 5% Pb. Pe cărbune în flacără de reducere se topeşte uşor umflîndu-se. În tub închis dă un sublimat de seleniu şi anhidridă selenioasă. Cu boraxul şi carbonatul de sodiu dă o globulă metalică de argint. Solubil în acid azotic fumans.

Se găseşte la Tilkerode în Harz, alături de seleniură de plumb şi în Argentina (aici în amestec cu clausthalitul se numeşte *cacheutit*); din abundenţă se găseşte însă la Pacajake în Bolivia.

Berzelină (Berzelianit) — Cu_2Se. Se prezintă sub formă de mase compacte cu structură cristalină cubică: O_h ($a_0=5{,}75$ Å) sau sub formă de dendrite pe calcită. Pe spărtură este alb de argint, însă cu timpul devine negru. Luciu metalic. Gr. sp. 6,71. Conţine 61,6% Cu şi 38,4% Se. Mai conţine fier şi titan. În tub dă un sublimat de seleniu şi anhidridă selenioasă şi lasă un reziduu de cupru. Pe cărbune se topeşte; dezvoltă un miros de Se şi dă o globulă de Cu ce conţine Ag.

Se găseşte în Suedia la Skrikerum şi Kalmar, precum şi la Lerbach în Munţii Harz.

Eukairit — $Ag_2Se \cdot Cu_2Se$. Pseudotetragonal ($a_0=4{,}10$, $c_0=6{,}31$ Å; $Z=1$) cu aparenţă octaedrică (sub microscop este anizotrop). De obicei compact sau în agregate globulare. Culoare cenuşie de plumb, uneori galben; pulbere strălucitoare. Duritate 2—3 Gr. sp. 7,6. Conţine 25,3% Ag, 43,11% Se, 31,59% Cu. Pare a fi un amestec izomorf al seleniurilor celor două metale, corespunzător cu stromeyeritul şi jalpaitul.

În tub închis dă sublimat abundent de seleniu, iar pe cărbune se topeşte într-o globulă metalică. Cu boraxul dă reacţiile cuprului. Se dizolvă în acid azotic fierbinte.

Geneză hidrotermală.

Se găseşte în Suedia în minele de cupru de la Skrikerum, în Chile la Agnas, Blanca lîngă Copiapo precum şi la Flamenco şi Trespuntas în deşertul Atacama, în Argentina la minele de la Cacheuta în provincia Mendoza.

Scanned with OKEN Scanner

Crookesit — **(Cu, Ag, Tl)$_2$Se.** Pseudo-tetragonal, clar anizotrop (a_0= =10,40, c_0=3,93 Å). Se prezintă în mase compacte. Durit.=2,5—3. Gr. sp. 6,90. Luciu metalic. Culoare gri albastră. Raportul Cu:Tl:Ag≃15:1:2.

Se găseşte în mina Skrikerum din Suedia.

Umangit — **Cu_3Se_2** sau **$CuSe \cdot Cu_2Se$.** Ortorombic, cu a_0=4,28, b_0=6,40, c_0=12,46 Å; Z=4. Sub microscop puternic anizotrop. Se întîlneşte compact sau fin granular. Durit. 3. Gr. sp. =6,78. Se evidenţiază culoarea roşietică vişinie. Se aseamănă oarecum cu bornitul. Culoarea cenuşie, pe spărtură devine repede violet închis. Se întîlneşte în zăcămintele de seleniu din Argentina de la Sierra de Umango; la Tilkerode, Lerbach şi Clausthal în Munţii Harz; în Canada în minereu de uraniu.

Klockmanit — **CuSe.** Hexagonal, izotip cu covelina a_0=3,94, c_0=17,25 Å. Se întîlneşte granular. Clivează după faţa de bază, Durit. 3. Gr. sp. 6,12. Culoare albăstruie închisă dungat. Luciu metalic devine repede mat.

Întîlnit în Argentina la Siera de Umango şi Cacheuta, în Munţii Harz, şi în mai multe locuri din Canada alături de minerale de uraniu.

Penroseitul. Probabil **$3CuSe \cdot 2PbSe_2 \cdot 5(Ni, Co)Se_2$.** Ortorombic. Clivează perfect după (001), (100), (010) distinct după (110). Se prezintă cu structură radială columnară. Culoarea cenuşie de plumb. Durit. 3. Gr. sp. 6,93. Compoziţie chimică complexă. Ar fi după unii o varietate de blockit (Ni, Co, Cu)Se_2 bogată în As şi cu o structură analoagă cu a piritei. Se întîlneşte alături de clausthalit şi alte minerale de Se în Bolivia la Pakajake.

Calcozină (chalcocit) — **Cu_2S.** De fapt sub numele de calcozină se înţelege o serie de minerale în care cuprul şi sulful pot să formeze combinaţii de forma Cu_2S care la temperaturi scăzute cristalizează ortorombic, iar la temperaturi medii cristalizează hexagonal sau chiar cubic (atunci cînd se formează din topituri mai fluide). Această ultimă formă mai bogată în cupru corespunde unui chimism de forma Cu_9S_5 luînd naştere atunci cînd soluţiile termale au temperaturi scăzute dar conţin sulf în exces.

Adesea forma cu chimism Cu_9S_5 se paramorfozează în Cu_2S. Din acest punct de vedere putem distinge:

— calcozină rombică, formată sub 103°C;

— calcozină hexagonală, formată peste 103°C, care la o scădere a temperaturii se paramorfozează;

— calcozină cubică, numită şi *digenit*, corespunzînd chimismului Cu_9S_5 (colorată în albastru), care este izotropă;

— digenit lamelar constînd din agregate cu structuri diferite, în parte calcozină de temperatură joasă, în dezamestec cu lamele de bornit şi covelină.

1. Calcozina rombică: C_{2v}^{15}; a_0=11,92, b_0=27,33, c_0=13,44 Å; Z=96. Prezintă de obicei feţele: (110), (001), (100), (113), (203), (230), (130), (012), (011), (112) (fig. 154, *a*). Se formează sub 103°C, de obicei sub 52°C.

Pinacoizii (001) şi (010) şi doma (203) sînt adesea striaţi. Cristalele au de obicei forma tabulară pseudohexagonală. Adesea formează macle din trei crista-

Scanned with OKEN Scanner

le, avînd ca plan de maclă faţă de prismă (110), ceea ce dă o formă pseudohexagonală (fig. 154); se pot întîlni macle şi după (012) sau după (230) (fig. 154, *b*) etc. Cristalele pot fi izolate sau în druze. De obicei compactă, în plăci sau granulară. Clivează după (110) nedistinct. Spărtură concoidală sau neregulată; foarte casantă. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 5,5—5,8. Luciu metalic. Culoare gri-albăstruite sau negru.

2. Calcozina hexagonală D_{6h}^4 se formează la temperaturi peste 103°C şi de obicei însoţeşte paragenezele mai sărace în sulf. Structural prezintă parametrii

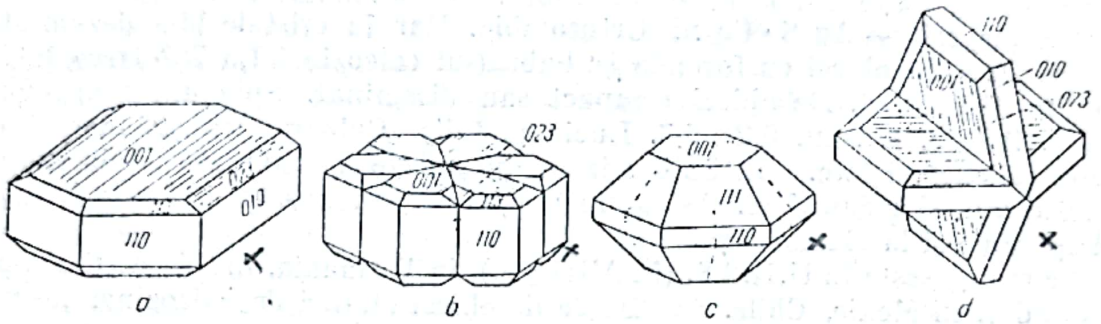


Fig. 154. Cristale şi macle de calcozină:
a — cristal simplu; *b* şi *c* — macle după bază; *d* — maclă la un unghi de 88°

$a_0=3{,}90$, $c_0=6{,}69$ Å; $Z=2$. În această situaţie se găseşte în Sicilia la Messina, în Republica Africa de Sud (Transvaal) sau în alte părţi.

3. Calcozină cubică — *digenit* (numită altădată şi α-calcozină sau calcozină izotropă albastră) prezintă reţeaua cubică a antifluorinei, cu $a_0=5{,}57$ Å, $Z=1$. Rareori apare în cristale bine formate; de obicei este compactă. Se desface în lame groase după un clivaj paralel cu faţa (111), care se recunoaşte bine chiar în paramorfoze. Culoare albastru închis.

4. Digenitul lamelar se prezintă în mai multe varietăţi: de temperatură joasă calcozina-Cu_2S, sau mai rar covelina-CuS, ultima în lamele paralele cu faţa (111) a digenitului în concreştere cu bornitul etc.

Compoziţia chimică teoretică a calcozinei este 79,83% Cu, 20,17% S, iar a digenitului 78,1% Cu şi 21,9% S. O parte din cupru este înlocuită prin fier şi puţin argint; varietatea de la Montagone din Toscana conţine pînă la 6,5% fier, iar varietăţile din Chile conţin argint.

La suflător colorează flacăra în albăstrui; pe cărbune se topeşte. Cu carbonatul de sodiu produce o globulă metalică de cupru. Solubil uşor în acidul azotic cu depozit de sulf.

Geneza este legată de procese hidrotermale (mezotermale) şi mai rar de procese pegmatit-pneumatolitice; secundar apare în zonele de cimentaţie a filoanelor cuprifere, alături de covelină.

În România, se întîlneşte calcozină la Toroiaga, Deva, Stănija, Abrud, Moldova Nouă, Oraviţa, Dognecea. Digenit se cunoaşte la Roşia Montană, Băiţa Bihor, Deva, Sasca Montană.

În cristale foarte frumoase se găseşte în Anglia în Cornwall şi în insula Fair (hidrotermală), în Cehoslovacia la Joachimov, în Norvegia la Tellemarken, în R. D. Germană (Saxonia), în Italia la Montecatini, în Mexic, Peru, Bolivia,

Scanned with OKEN Scanner

Chile; în Statele Unite se găseşte în Connecticut la Bristol (hidrotermală), în Virginia, Arizona (în zone de cimentaţie) etc., în Canada la Quebec, Lacul Huron, Lacul Superior, în Noua Scoţie etc.; în U.R.S.S. s-a găsit la Turinsk-Urali, în Cazahstan şi la Almalîk în Taşkent etc.; în Africa de Sud-Vest (pegmatitic).

Atît calcozina cît şi digenitul sînt minerale care servesc la extragerea cuprului, datorită conţinutului mare de Cu. Se mai cunoaşte o varietate de calcozină denumită *djurleit*, care corespunde chimismului $Cu_{1,96}S$ tot cu simetrie ortorombică.

Stromeyerit — $Ag_2S \cdot Cu_2S$. Ortorombic. Rar în cristale bine dezvoltate. Se prezintă de obicei cu formele şi habitusul calcozinei. La 78° trece într-o modificaţie cubică. De obicei compact sau diseminat. Spărtură concoidală. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 6,2—6,3. Luciu metalic. Culoare cenuşie închisă cu slabe reflexe violete. Întîlnit adesea în zonele de oxidaţie — cimentaţie ale zăcămintelor cuprifere. Aşa se întîlneşte în ţara noastră la Băiţa Bihorului sporadic şi la Baia Borşa.

Se mai găseşte în U.R.S.S. (în Altai ş.a.), în Tasmania, în S.U.A. (Arizona, Colorado), în Mexic, Chile. Se găseşte de obicei alături de calcozină, bismit, calcopirită, tetraedrit, galenă, blendă, pirită, baritină, calcit.

Cubanit (chalmersit) — $CuFe_2S_3$ sau $Cu_2S \cdot Fe_4S_5$. Ortorombic, pseudohexagonal, cu relaţia axială foarte apropiată de a calcozinei. Grupa spaţială D_{2h}^{16}, cu $a_0=6,46$, $b_0=11,12$, $c_0=6,23$ Å; $Z=4$. Structura sa aminteşte de aceea a wurtzitului. Rarele forme cristaline apar striate după axa c, puternic vizibile pe faţa (110) care este şi plan de maclă. Numeroasele incluziuni aflate în cristale sînt adesea vizibile numai microscopic. Cristalele sînt tabulare după (001) şi maclate (produse de desamestec de calcopirită-cubanit). Clivează după (001) şi după (110). De obicei sfărîmicios. Durit. 3,5—4. Gr. sp. 4,10. Culoare galben de bronz aproape ca pirotina. Puternic magnetic însă numai în direcţia axei c. Cubanitul cu aspect lamelar şi cel cu aspect acicular (varietatea chalmersit de la Morro-Velho) se dovedeşte a fi acelaşi mineral dar cu aspect diferit.

Se formează hidrotermal în filoane. Cubanitul lamelar este un mineral de temperatură înaltă ($\approx 250°$), afară de varietatea aciculară de la Morro-Velho (Brazilia) şi de la Sudbury (Canada). Apare foarte rar neînsoţit de calcopirită.

În România apare în roci ultra bazice la Dealul Negru, la Tiţian în Munţii Sebeşului (asociat cu magnetit), la Ogradena, Tişovita, Eibenthal (asociat cu calcopirita, marcasit sau pirotină ori inclus în cromit), la Lipova (asociat cu bismut, glaucodot, cabaltină, galenă, calcopirită etc.), la Tîlva-Mică (Oraviţa) în skarne, la Herja (hidrotermal) microscopic în calcopirit.

Sub formă de plăci mai mari se găseşte în Alaska în distr. Elmar, în Namibia la Otjosongati, în Suedia la Kaveltorp şi Tunaberg, în Cuba (de unde şi numele) la Barracanao etc.

Sternbergit — Fe_2S_3Ag sau $Ag_2S-Fe_4S_5$. Rombic, pseudohexagonal D_{2h}^{21}, $a_0=6,62$, $b_0=11,66$, $c_0=12,70$ Å; $Z=8$. Prezintă mai ales feţele (001) (111) (100) (110) (201).

Scanned with OKEN Scanner

Cristalele sînt în lamele subțiri prin dezvoltarea fețelor bazale. Macle după fețele prismei (110); de obicei se prezintă în mase rotunjite, sau în agregate lamelare; poate fi și compact. Clivează ușor după (001). Casant, iar în lamele subțiri este elastic. Duritate 1—1,5. Gr. sp. 4,2—4,27. Culoare brun de tombac cu reflexe albăstrii; pulberea neagră.

Conține 36% Fe, 30% S și 34% Ag. Pe cărbune se topește cu dezvoltare de SO_2 și formarea unei globule magnetice ce conține argint: cu boraxul dă în flacăra de reducere o globulă de argint și o sticlă colorată datorită fierului. Se dizolvă în apă regală cu separare de sulf și clorură de Ag.

Se găsește în România hidrotermal în zăcămîntul aurifer de la Ruda-Barza împreună cu alte minerale de argint, de exemplu cu pirargirit și stefanit. Se mai întîlnește în Cehoslovacia, la Joachimov, în R. D. Germană la Johanngeorgenstadt, etc. A fost semnalat de asemenea în Mexic și în Peru.

Argentopirit — Fe_3S_5Ag. Se prezintă în cristale mici cu aparentă hexagonală, izomorf cu sternbergitul. Culoare albă de staniu sau gri de oțel și chiar galben brun. Luciu metalic. Conținutul în argint mai mic decît al sternbergitului.

În România a fost semnalat la Ruda-Barza împreună cu alte sulfuri hidrotermale și cu aur.

Argiropirit — $Fe_7S_{11}Ag_3$. Este un mineral intermediar între sternbergit și argentopirit (descris de Weisbach). Argiropiritul și sternbergitul formează adesea o interpătrundere lamelară cu aspect pseudohexagonal asemănător întrutotul cu pirotina.

În România a fost întîlnit la Ruda-Barza în filoane hidrotermale aurifere alături de calcopirită, blenda, piritā, galenă.

Friseit — $Fe_5S_8Ag_2$. Este un mineral foarte apropiat de sternbergit. Se prezintă sub formă de cristale lamelare rombice pseudohexagonale, care se descompune în sternbergit+piritā.

În România a fost semnalat la Ruda-Barza (microscopic) în filoane hidrotermale aurifere. Provine de la Joachimov (Cehoslovacia).

Blendă (sfalerit) — ZnS. Cubică-hexakistetraedrică: T_d^2; $a_0=5{,}43$; $Z=4$. Structura este asemănătoare cu a diamantului (fig. 155), Zn fiind înconjurat de 4 atomi de S, iar S înconjurat de 4 atomi de Zn. Prezintă în general forme hemiedrice, dar se mai găsesc în combinație și fețe de cub și dodecaedru romboidal sau altele, de exemplu (100), (110), (111), (311), ($3\bar{1}1$), (522), (211) etc. (fig. 156).

Forma cea mai caracteristică este rezultată din combinația (110) cu (311). În general fețele (211) sînt luciate, pe cînd fețele (111) sînt aspre și mate.

Fețele cubului (100) sînt striate după diagonale, iar fețele dodecaedrului trigonal sînt striate paralel cu muchiile, din cauza combinației cu fețele dodecaedrului romboidal (fig. 157). Maclează mai ales după (111). Cristalele reunite în macle sînt de multe ori scurtate și micșorate, așa încît pînă la urmă devin lamelare. Blenda se găsește și compactă sau în agregate radiare sferice, cu structură criptocristalină. Clivează bine după fețele dodecaedrului rom-

Scanned with OKEN Scanner

boidal (110), şi prezintă spărtură concoidală. Durit. 3,5—4. Gr. sp. 3,9—4,2. Culoare galbenă, verde, roşie, de cele mai multe ori brună sau neagră; adesea incoloră sau albă (*cleiofan*), de ex. blenda de la Franklin din New Jersey. Pulberea galbenă sau brună. Luciul adamantin sau gras. Semitransparentă, translucidă sau chiar opacă. O varietate neagră de la Freiberg conţine microscopic cristale subţiri de casiterit şi cuarţ. Prin frecare unele varietăţi de blendă devin fosforescente; altele prin spargere sau mojarare fină apar triboluminiscente. În general este diatermană şi polar piroelectrică.

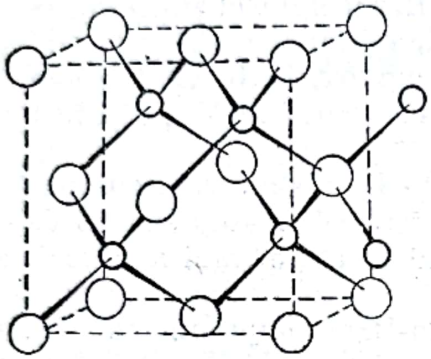


Fig. 155. Structura blendei.

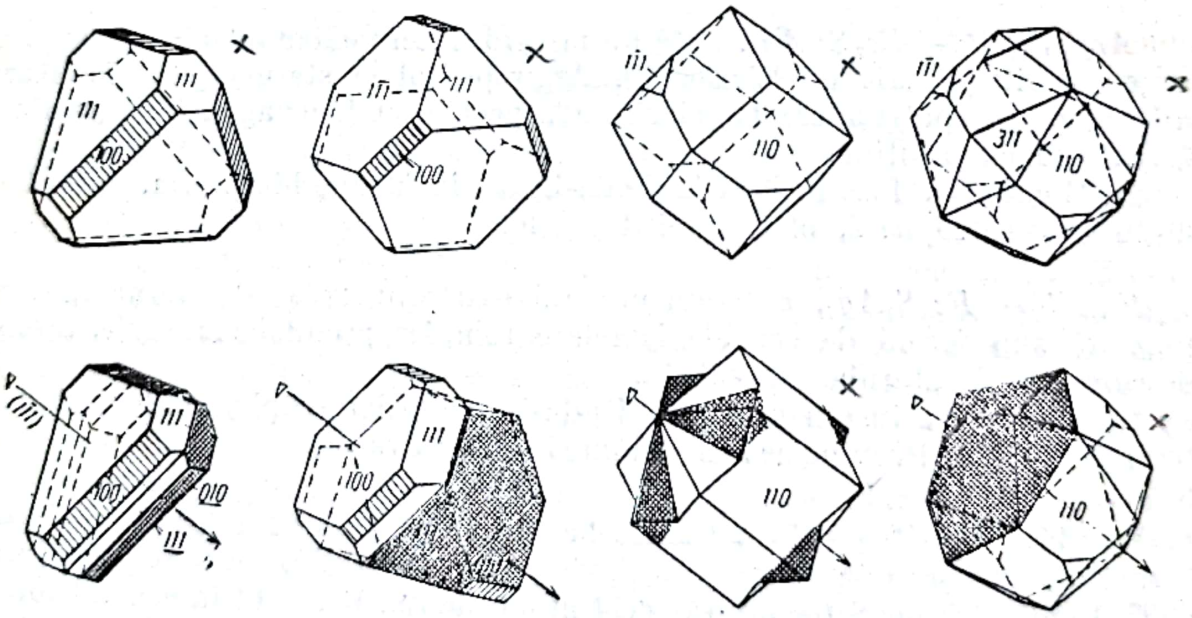


Fig. 156. Cristale şi macle de blendă.

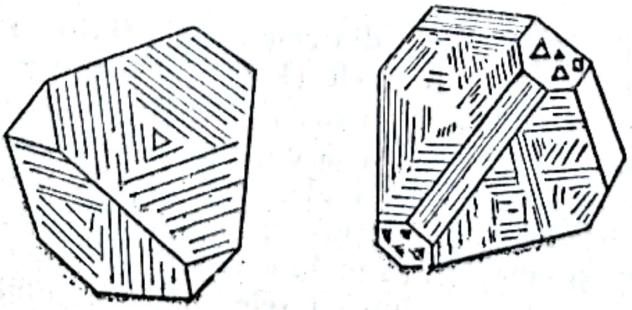


Fig. 157. Cristale de blendă cu feţele striate.

La peste 1 020°C se trasformă în wurtzit (v. mai jos), modificaţia hexagonală a sulfurii de zinc. Varietăţile brune şi negre conţin o cantitate mai mică sau mai mare de fier, care poate ajunge la cele negre la 20%. Cînd conţine 22,9% FeS se poate da formula: $3ZnS \cdot FeS$ şi constituie mineralul numit *marmatit*. Varietatea neagră, numită *cristofit*, conţine peste 28% FeS şi corespunde formulei $2ZnS \cdot FeS$. Blenda mai conţine cadmiu, pînă la 5% (*pribramit*), indiu, litiu, staniu şi galiu (de exemplu la Friedensville şi Phönixville în Pensilvania). Unele varietăţi conţin pînă la 0,135% mercur.

În tub deschis degajă anhidridă sulfuroasă şi îşi schimbă culoarea. La suflător descrepită şi nu se topeşte decît foarte greu pe muchii; pe cărbune în flacăra de oxidare încălzit puternic dă o aureolă albă de oxid de zinc, care cu azotatul de cobalt devine verde. Varietăţile ce conţin cadmiu dau pe lîngă aureolă albă şi una brună-roşie de oxid de cadmiu, iar cele ce conţin fier dau cu boraxul reacţiile fierului. Se dizolvă în HCl cu dezvoltare de H_2S, iar în HNO_3 se dizolvă cu depozit de sulf.

Blenda se formează mai ales în procese hidrotermale (hipo-, mezo- şi epitermale) adesea în asociaţie cu galenă, pirită, calcopirită, aur, argint, ş.a. de obicei în gangă de cuarţ, calcit, baritină etc.

Cu această geneză se întîlneşte în România în reg. Baia Mare (Ilba, Nistru, Baia Sprie, Cavnic, Băiuţ), în Munţii Tibleş, în Masivul Toroiaga, la Rodna Veche, apoi la Săcărămb, Zlatna ş.a.

Se poate forma şi prin procese piro-metasomatice. Cu această geneză se întîlneşte în România la Moldova nouă, Sasca, Oraviţa, Dognecea, Ocna de Fier, Băiţa Bihor.

Mai rar rezultă din cristalizarea unor magme bazice, întîlnindu-se în gabbrouri alături de pirotină nicheliferă.

Se întîlneşte şi în unele pegmatite. Apare şi în geneză sedimentară (Rammelsberg) sau în sedimente piritoase şi în cărbuni. A fost întîlnită şi în şisturi cristaline.

Prin oxidarea blendei se formează sulfat de zinc uşor solubil, ceea ce duce la însărăcirea în zinc a zonelor de oxidare ale zăcămintelor de sulfuri polimetalice.

Pe glob se cunosc numeroase zăcăminte şi concentraţii de blendă între care se citează: în Cehoslovacia la Pribram, în Jugoslavia la Trepca, în Elveţia la Binnenthal (cristale foarte frumoase); în Munţii Harz; în Spania la Picos de Europa (varietatea transparentă), în Italia la Marmoto (marmatit), în Suedia, în Anglia (Cornwall), în Japonia, în Mexic în mina Clivera. În Statele Unite se găseşte în: New York, în Massachusetts la Sterling, în Maine, Connecticut, Pensilvania, Missouri, Virginia, Illinois etc.

În U.R.S.S. la Nagolnîi (Ucraina), la Carpuşinsk în Urali şi în multe alte părţi.

Blenda este un mineral principal de zinc, din care se mai extrag Cd, In, Ga, Ge prin prelucrări speciale.

Zincul se foloseşte la fabricarea tablei zincate, a bronzului, alamei şi a altor aliaje.

Wurtzit — ZnS. Este modificaţia hexagonală a sulfurii de zinc (dihexagonal-piramidal). C_{6v}^4, cu $a_0:c_0=1:1635$. Reţeaua ca în fig. 158, cu $a_0=3{,}85$, $c_0=6{,}29$ Å. Cristalele adesea neclare, în parte asemănătoare cu cele ale

Scanned with OKEN Scanner

greenockitului. Prezintă macle prin întrepătrunderea a patru indivizi (cvadruplă), după $(30\bar{3}4)$ cu puternice striații orizontale (fig. 159). Cristalele apar sub formă de prisme hexagonale cu fețe de piramidă și de bază. Adesea se prezintă compact sub formă de cruste sau fin aciculare pînă la agregate compacte cu structură radiar fibroasă. Clivează după (0001) și $(10\bar{1}0)$. Durit. 3,5—4. Gr. sp. 4. Luciu adamantin. Culoarea de la brun deschis la negru. Urma variază în funcție de chimism, de la incoloră la brună. În compoziția sa chimică se distinge o cantitate apreciabilă de cadmiu.

Se găsește în zăcăminte hidrotermale de temperatură joasă. Mineralul se întîlnește relativ rar, adesea împreună cu blenda.

În România se cunoaște în reg. Baia Mare (la Ilba, Nistru și Baia Sprie). Se mai întîlnește în Cehoslovacia la Pribram, în U.R.S.S. în unele zăcăminte din Urali, în Bolivia la Oruro și Chocaya, în Peru la Castra Vireyna, în S.U.A. la Bute (Montana) și în Missouri.

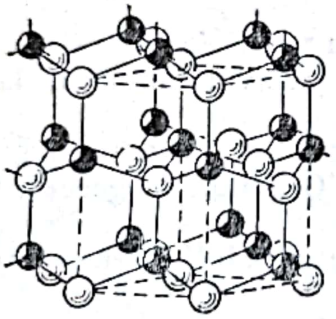


Fig. 158. Structura wurtzitului.

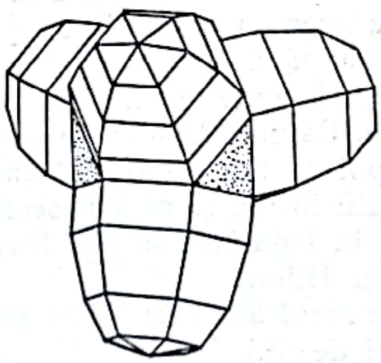


Fig. 159. Macla quadruplă a wurtzitului

Erythrozincit — *(Zn, Mn)S*. Este un wurtzit cu mangan, de culoare roșie și transparent. Se întîlnește și la sedimentele bogate în sulfuri din Zechstein.

Metacinabarit — **HgS**. Este modificația tetraedrică a sulfurii de mercur, cu rețeaua T_d^2; $a_0=5{,}85$ Å; $Z=4$. Formează de obicei cristale ascuțite cu luciu metalic predominînd fețele (111) și $(1\bar{1}1)$ cum sînt cele de la Redington din California sau predominînd fețele (110) cum sînt cele de la Idria din Jugoslavia. Adesea pare să fie amorf, cu aspectul unei pulberi negricioase. Durit. 3 Gr. sp. 7,7—7,8. Sfărîmicios. Este un însoțitor al cinabrului, mai ales la partea superioară a zăcămintelor de mercur. Adesea se asociază cu marcasită.

În țara noastră se întîlnește în filoane hidrotermale la Baia Sprie, alături de stibină, baritină și la Izvorul Ampoiului (teletermal).

În afară de ocurențele menționate, se cunoaște se mai cunoaște și în alte părți.

Guadalcazaritul este un mineral apropiat de compoziția metacinabaritului, în care Hg este înlocuit în parte cu Zn (pînă la 4%). Se găsește în Mexic la Guadalcazar și San Luis (Potosi).

Scanned with OKEN Scanner

Tiemannit — HgSe. Tetraedric T_d^2; a_0=6,08 Å. Adesea se întîlneşte fin granular sau compact. Săpătură neregulată, sfărîmicios. Durit. 2,5. Gr. sp. 8,3. Luciu metalic plumburiu. Urma aproape neagră. Se întîlneşte în Munţii Harz aproape de Zorge şi la Tilkerode şi Clausthal alături de seleniura de plumb. Frumoase cristale tetraedrice s-au găsit la Marysvale în Utah.

Onofrit — Hg(S,Se). Este o sulfoseleniură de mercur, cu Se de la 4,5 pînă la 8,4%. Se întîlneşte în Mexic la San-Onofre la nord-vest de Zacatecas.

Coloradoit — HgTe. Cubic; T_d^2, cu a_0=6,45 Å. Se întîlneşte compact cu un clivaj pronunţat după (111). Spărtură concoidală, uneori neregulată, Durit. 3 Gr. sp. 8—8,1. Luciu metalic. Culoarea fierului. Se aseamănă cu petzitul, însă este mai închis la culoare. Se întîneşte în zăcămînt alături de telururi de aur şi argint în parte intim concrescut. Se întîlneşte în S.U.A în Colorado şi în Australia la Kalgoorlie.

Alabandina — MnS. Cubic; O_h^5 cu a_0=5,22 Å. Izotip cu galena. Se prezintă combinată cu forme hemiedrice, apoi cu cubul (100) sau dodecaedrul romboidal (110) şi cu feţele tetraedrului (111), rar cu feţe de (211).

Studiul cu raze X arată pentru alabandină o structură de tip NaCl, dar mineralul prezintă o simetrie exterioară clar tetraedrică. De obicei compact sau în agregate globulare. Clivează uşor după feţele cubului; spărtură neegală puţin casant. Durit. 3,5—4. Gr. sp. 3,95—4,04. Culoare negru de fier sau gri de oţel închis; pulberea verde murdar sau chiar brună. Luciu semimetalic devenind mat. n_{Li}=2,70.

În tub închis nu dă nici o reacţie, însă în tub deschis dezvoltă un miros de SO_2 şi devine verde. Pe cărbune în flacăra de reducere se topeşte greu, într-un email brun. Cu boraxul dă reacţiile manganului. Cu sare de fosfor se dizolvă după o încălzire energică şi degajă un gaz combustibil. Solubilă uşor în HCl cu dezvoltare de H_2S.

Genetic se constată a fi legat de procese epitermale aşa cum se întîlneşte în ţara noastră la Cavnic, asociată cu blendă, pirită, calcopirită, tetraedrit şi alte minerale argentifere sau la Caraciu, Săcărămb, Zlatna, Baia de Arieş etc. Adesea este acoperită de o crustă de alterare formată din oxizi de Mn de culoare verde.

Se mai găseşte la Alabanda în Asia Mică, în R. D. Germană la Gersdorf, în Mexic, S.U.A. (Colorado), Peru, Brazilia, Japonia ş.a.

Este un mineral din care se extrage manganul.

Pentlandit — $(Fe,Ni)_9S_8$. Cubic, forme hexachisoctaedrice, O_h^5 — $Fm3m$; a_0=10,04 Å; Z=4. Reţeaua cubică cu cea mai densă împachetare (fig. 160) în care se pot distinge atomi de S coordinaţi tetraedric în jurul Ni. Cristalele sînt rare. Apare cîteodată în granule de mărimea pumnului. Impregnează pirotina magmatică. Clivează după (111). Spărtura nedefinită. Casant. Durit. 3,5—4. Gr. sp. 4,6—5. Culoarea galbenă de bronz ceva mai deschisă decît a pirotinei. Urma neagră verzuie pînă la brună negricioasă de bronz. Opacă şi nemagnetică în comparaţie cu pirotina. Bun conducător de electricitate. Luciu metalic.

Scanned with OKEN Scanner

Este o sulfură cu fier (42%) şi nichel (22%), conţinînd Co pînă la 25% (sau chiar mai mult) sub forma unui amestec izomorf cu nichelul.

La suflător se topeşte lăsînd o globulă neagră magnetică. Se dizolvă în HNO_3 colorînd soluţia în verde din cauza nichelului. NH_4OH provoacă precipitarea şi depunerea unui sediment brun de hidroxid de fier. Cu dimetilglioxima dă o reacţie caracteristică nichelului.

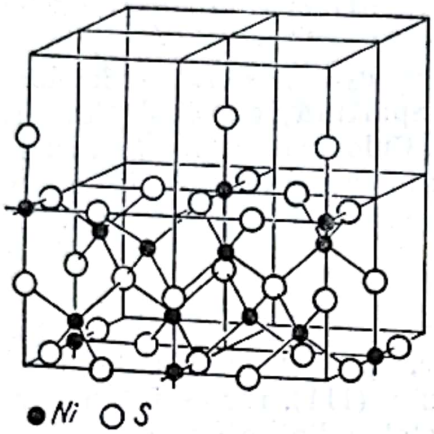


Fig. 160. Structura cristalină a pentlanditului.

Este mineral exclusiv lichid-magmatic asociat rocilor bazice şi ultrabazice (gabbro-norite, peridotite etc.) totdeauna într-o parageneză semnificativă cu pirotină şi calcopirită.

În zonele de oxidare pe seama sulfurii de nichel se formează $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (*morenosit*) uşor solubil în apă. Acesta se poate depune uneori în cavităţi şi pe pereţii galeriilor sub formă de stalactite sau cruste cristaline de culoare verde închis. Un început de alterare îl transformă în *bravoit* (o pirită nicheliferă) sau în *violarit* $(Ni, Fe)_3S_4$ (v. mai departe).

Constituie principala sursă de nichel din minereurile care îl conţin. Din el se mai extrag: cobalt, cupru, mici cantităţi de Se şi telur, unele elemente din grupa platinei.

Nichelul serveşte la fabricarea instrumentelor şi a vaselor speciale, la prepararea oţelurilor speciale şi intră în compoziţia multor aliaje, de ex. cu zincul şi cuprul, la acoperirea suprafeţelor metalice (nichelaj) etc.

În România a fost semnalat în rocile ultrabazice de la Venelu (Braşov), la Cheile Argeşului, în Munţii Sebeşului alături de alte minerale nichelifere, în Munţii Lotrului şi Cibinului, la Tişoviţa, Eibenthal şi Plavişeviţa (Orşova), la Poiana Mărului (Caransebeş) Gura Văii şi Ciungani în mineralizaţiile de pirotină şi calcopirită.

Sînt cunoscute mari zăcăminte nichelifere la Sudbury în Canada, în Munţii Pădurea Neagră la Obersten Spree şi Horbach, în mai multe locuri în Norvegia, în Finlanda la Nivala, în U.R.S.S. la Petsamo, Nittis, Montce Tundra (Kola) etc.

Cinabru — HgS. Romboedric (fig. 161), cu forme de trapezoedru trigonal ca la cuarţ. Structura se aseamănă cu a NaCl dar cu reţeaua deformată, D_3^4; $a_0=4{,}15$ (pseudo cubică) $c/a=1{,}145$, $c_0=9{,}50$ Å; $Z=3$.

Prezintă feţe numeroase dintre care mai importante sînt: (0001) $(10\bar{1}1)$ $(20\bar{2}5)$ $(10\bar{1}2)$ $(10\bar{1}3)$ $(20\bar{2}1)$ $(40\bar{4}5)$ $(10\bar{1}0)$.

Se cunosc foarte multe forme, dintre care romboedri, piramide trigonale ş.a. Pe cristalele de la Avala din Jugoslavia se găsesc de ex. piramidele trigonale $(11\bar{2}4)$, $(11\bar{2}3)$ etc., apoi trapezoedrii $(53\bar{8}5)$, $(31\bar{4}2)$ etc. (v. fig. 161). În California la New Almaden şi New Idria se găsesc cristale lungi şi subţiri, cu feţele:

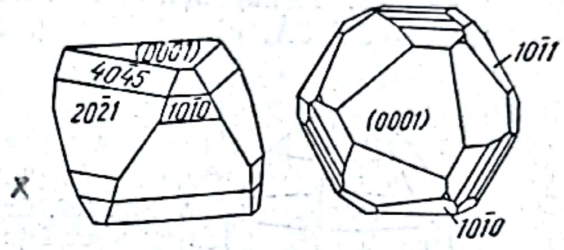


Fig. 161. Cristal şi maclă de cinabru.

$(10\bar{1}0)$ $(20\bar{2}5)$. Maclele după (0001) sînt rare. De obicei compact, sau în mase granulare sau pămîntoase; pseudomorfoze după dolomit, stibină, pirită. Clivează prismatic, spărtură neregulată. Friabil. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 8—8,2. Culoare roşie cu reflexe cenuşii albăstrui; pulberea roşie. Luciu adamantin. Transparent sau opac. Prezintă polarizaţie rotatorie mai puternică de 15 ori decît a cuarţului. Uneori este impurificat cu oxizi de fier, substanţe argiloase sau bituminoase. În tub închis sublimează, iar în tub deschis în parte sublimează nedescompus, o altă parte se descompune, dezvoltă miros de SO_2 şi depune mercur metalic în globule pe pereţii reci ai tubului. Cu Na_2CO_3 dă numai mercur metalic, iar atunci cînd este încălzit pe cărbune se volatilizează complet şi lasă numai un reziduu constituit din impurităţi. Solubil în apa regală, insolubil în acid azotic, clorhidric sau KOH.

Geneza sa este legată exclusiv de procese hidrotermale de temperatură joasă (cca 80°), cînd se depune de obicei alături de stibină şi pirită, mai rar alături de mispichel şi realgar, iar uneori alături de blendă şi calcopirită. Mineralele de gangă care îl însoţesc mai frecvent sînt cuarţul, calcita, uneori chiar fluorina, baritina, gipsul şi altele. Pe seama cinabrului, în zonele de oxidare se formează metacinabru sub formă de pojghiţe negre, mercur nativ şi mai rar clorură de mercur. În aceste zone apare destul de stabil în comparaţie cu alte sulfuri. Acest fapt explică existenţa sa în aluviuni, iar densitatea sa mare îi uşurează extracţia prin spălare.

În România se găseşte rar la Ilba, Baia Sprie (cu stibină şi baritină), la Băiuţ (în druze), la Sîntimbru-Mădăras, Lemnia şi Estelnic, în Munţii Apuseni la Izvorul Ampoiului şi sporadic la Ruda-Barza.

În filoane sau impregnînd şisturi, dolomite, gresii etc. se cunoaşte în R. F. Germania la Wolfsberg şi Moschellandsberg în Bavaria, Westfalia; în Cehoslovacia la Rozenau şi Szlana; în Italia (Toscana) în tufuri trahitice, în Jugoslavia lîngă Belgrad (Mt. Avala). Zăcăminte mai importante în Europa se găsesc în Spania la Almaden şi în Jugoslavia la Idria unde impregnează şisturi bituminoase şi dolomite. În U.R.S.S. se găseşte la Nichitovsk, la Hideslep, în Nordul Munţilor Altai la Haidarkan, Ciauvais etc. Se mai cunosc

Scanned with OKEN Scanner

zăcăminte în California la New Almaden, în Mexic, în Peru, Chile, China, Japonia etc.

Cinabrul poate fi considerat ca unica sursă de extragere a mercurului, deoarece mercurul nativ se întîlneşte rar.

Mercurul se întrebuinţează la amalgamarea aurului, în scopul extragerii lui, la prepararea fulminatului de mercur, în diferite aparate de fizică, sau la prepararea unor chimicale etc.

Greenockit — CdS. Hexagonal, hemimorf cu aspect perfect piramidal, avînd $a_0=4{,}15$, $c_0=6{,}7\ 3$Å, $c/a=1{,}62$ (fig. 162). Prezintă de obicei feţele

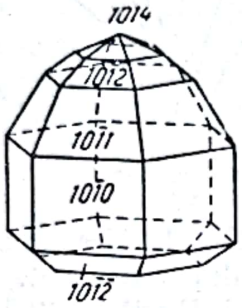


Fig. 162. Cristal de greenochit cu feţe de piramidă.

(20$\bar{2}$1), (0001), (10$\bar{1}$0), (10$\bar{1}$1). Este izotip cu wurtzitul (ZnS). Cristalele tabulare prezintă combinaţia (0001), (10$\bar{1}$0). Feţele de piramidă sînt striate adeseori orizontal. Cristalele sînt foarte mici şi izolate. Apare adesea ca eflorescenţe, pulverulent sau în mase pămîntoase. Clivează imperfect după bază (0001) şi bine după prismă (10$\bar{1}$0). Spărtură concoidală. Durit. 3—3,5. Gr. sp. 4,8—5. Culoare galben de miere, galben portocaliu şi chiar brun. Pulberea galbenă Luciu adamantin sau gras. Translucid; optic (+). $n_{0\ Na}=2{,}506$; $n_{e\ Na}=2{,}529$.

Pe lîngă Cd (77,74%) şi S (22,26%), conţine însă cîteodată indiu.

În tub închis decrepită şi devine roşu-carmin; cu carbonatul de sodiu pe cărbune dă o aureolă roşie-brună. Solubil în HCl cu dezvoltare de H_2S.

Se formează prin procese exogene, deseori întîlnit în asociaţie cu blendă sau cu wurtzit cadmifer în zona de oxidare a zăcămintelor de sulfuri.

În România se găseşte la Cîrlibaba pămîntos sau pe blendă, la Poiana Mărului pe blendă; a fost semnalat şi la Somova, Ocna de Fier, Băiţa-Bihor şi în Munţii Tibleşului, cît şi la Stănija în pojghiţe pe cuarţ.

Se găseşte în Scoţia la Bishopton (în Renfrewshire), în Cehoslovacia la Přibram, în Austria la Bleiberg, la Pierrefitte în Pyrinei, în Grecia la Laurium, în S.U.A. (Pensilvania), în U.R.S.S. în Cazahstanul central şi la Sibaev în Urali alături de pirită, calcopirită şi galenă etc.

Millerit — NiS. Romboedric (ditrigonal-piramidal) $c/a=0{,}339$; C_{3v}^5; $\alpha_{rh}=116°35'$; $Z=3$ ($a_0=9{,}62$, $c_0=3{,}16$ Å). Cristalele prezintă mai ales feţele (11$\bar{2}$0), (10$\bar{1}$1), (10$\bar{1}$0), precum şi o prismă trigonală. Prezintă o structură cristalină foarte complicată. Cristalele sînt subţiri în formă de baghete sau fire, încît limita dintre feţele (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) rar poate fi observată; apar grupate în diverse forme. Sînt de obicei friabile şi casante, dar pot fi elastice şi flexibile. Clivează perfect după feţele (10$\bar{1}$1) şi (01$\bar{1}$2). Faţa din urmă este

Scanned with OKEN Scanner

și un plan de alunecare. Durit. 3,5. Gr. sp. 5,26—5,30. Culoare galben de alamă, cîteodată cenușie. Luciu metalic. Urmă neagră-verzuie.

Conține Ni 64,7%, Fe pînă la 1—2%, Ca pînă la 0,5%, Cu pînă la 1%. În tub deschis dă miros de SO_2; pe cărbune se topește ușor și lasă o globulă metalică strălucitoare; în flacăra de reducere dă o masă metalică coerentă atrasă de magnet. Cu Boraxul și sarea de fosfor dă reacțiile nichelului. Unele varietăți dau reacțiile cuprului, cobaltului și fierului. Solubil în acid azotic și apă regală, dînd soluții verzi. Cu dimetilglioxima dă reacțiile caracteristice nichelului.

Produs tipic hidrotermal, formînd concentrații alături de alte minerale de nichel și cobalt în special alături de sulfuri și arseniuri. În asemenea situație se întîlnește în agregate radiare alături de linneit, gersdorfit, galenă, fluorină, calcit, cuarț etc. Alteori apare secundar pe seama pentlanditului. Foarte rar în exalații vulcanice.

În România a fost semnalat în serpentinite la Vîrghiș pe valea Sărmanului, la Racoșul de Jos pe valea Tepeului, pe Valea Oltului și pe Valea Someșului.

Se găsește în Cehoslovacia la Joachimov, în R. F. Germania, R. D. Germană, Belgia, în Anglia (Cornwall), Statele Unite (Pensilvania, Missouri, Iowa, Wisconsin), în Canada la Quebec și în Ontario. În U.R.S.S. în regiunea Berezovsk-Ural sub formă de agregate radiare.

Fiind unul din cele mai bogate minerale în nichel prezintă interes deosebit pentru extracția nichelului, chiar atunci cînd este fin diseminat în rocă sau în minereu.

Ca varietate se cunoaște *beyrichitul* o sulfură de nichel foarte apropiată de millerit cu Gr. sp. 4,7 și cu oarecare diferențe de culoare. Se găsește în R. F. Germania la Oberlahr lîngă Altenkirche.

Nichelina (Niccolit) — NiAs. Hexagonal; D^4_{6h}, cu $a_0=3{,}58$; $c_0=5{,}11$ Å; $Z=2$. Prezintă mai ales fețele (0001), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$. Studiul cu zare X arată o structură asemănătoare cu a breithauptitului, adică hexagonală (fig. 163). Cristalele sînt foarte rare; de obicei se prezintă compactă sau în mase radial globulare sau granulare, reticulare sau arborescente. Foarte greu clivabil după $(10\bar{1}0)$ sau (0001). Spărtura neregulată sau neegală. Durit. 5,5; Gr. sp. 7,33—7,8. Luciu puternic metalic. Culoare slab roșietic de cupru, gri sau negru, pulberea brun-neagră, ca și urma.

Conține 56,1% As și 43,9% Ni. De obicei mai conține mici cantități de fier și cobalt, precum și puțin sulf; o parte din As poate fi înlocuită prin Sb (pînă la 28%).

În tub închis nu dă oglinda de As; pe cărbune se topește cu dezvoltare de vapori de As și cu formarea unei globule metalice poroase care dă cu boraxul și sarea de fosfor reacțiile nichelului. Solubil în acid azotic și apă regală, dînd o soluție colorată în verde.

În zăcăminte filoniene sau sub formă de impregnații sau chiar în mase compacte. Alături de nichelină mai pot fi întîlnite arseniuri de nichel (*cloantit*, *rammelsbergit*), uneori elemente native: bismut și argint nativ etc.

Scanned with OKEN Scanner

În zonele de oxidare pe seama nichelinei se formează *annabergit*-$Ni_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$, un mineral de culoare verzuie, care se depune sub formă de eflorescenţe sau în mase pulverulente.

În România se găseşte în regiunea Ogradina la Botul Lomurilor şi la Goleţul Mare, apoi la Tişoviţa, Plavişeviţa, Eibental, alături de alte minerale cromifere şi de rammelsbergit, cubanit, pirotină, etc. formînd plaje, granule, vinişoare sau granule minuscule. Se mai întîneşte în Munţii Mehedinţi la Vf. Plătica şi la Suliţa alături de magnetit, în regiunea Oraviţa-Ciclova alături de smaltină calcit şi aur.

Se găseşte împreună cu mineralele de cobalt, argint şi cupru în R. D. Germană la Annaberg, Freiberg, Marienberg şi în şisturile cuprifere de la Mansfeld; în Austria; în Franţa la Allemont; în Suedia la Nordmark; în Anglia (Cornwall şi Scoţia); în Spania la Gallega; în Chile la Chanarcillo şi Huasco; în Argentina; în Statele Unite la Chatam în Connecticut, la Franklin Furnace, N. J. Colorado etc. În U.R.S.S. în Siberia occidentală la Berikulsk, împreună cu rammelsbergitul şi gersdorfitul.

Minereurile cu nichelină prezintă interes numai în cazul rezervelor mari.

Breithauptit — NiSb. Hexagonal, cu $a_0=3{,}95$; $c_0=5{,}15$ Å şi cu reţeaua comparabilă cu a nichelinei. Izomorf cu arseniura de nichel. Cristalele au în general aspectul unor lamele hexagonale subţiri compuse din feţele de prismă combinate cu baza şi piramidele, sau apar în ace după axa *c*. Durit. 5. Gr. sp. 8,1. Culoare roşu de aramă sau albăstrui violaceu; pulberea ca şi urma, roşie brună.

În tub deschis dă sublimat alb de oxid de antimoniu; pe cărbune se topeşte şi lasă un depozit cu mult antimoniu. Solubil uşor în acid azotic dînd o soluţie verde.

O parte din Ni poate fi înlocuită prin Fe iar Sb prin As *(arit)*.

Se găseşte în Munţii Harz la Andreasberg, în Sardinia la Sarrabus, în Canada la Cobalt.

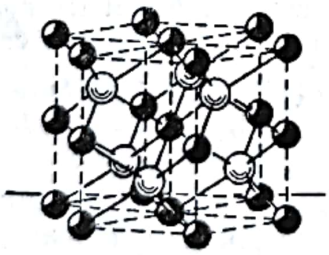


Fig. 163. Structura unui cristal de nichelină.

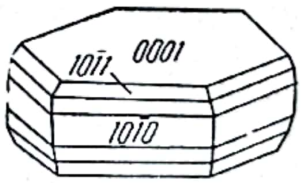


Fig. 164. Cristal de pirotină.

Pirotina — FeS. Hexagonal (dihexagonal-bipiramidal), cu $a:c=1:1{,}707$ şi cu unghiul dintre feţele (0001) şi (10$\bar{1}$1)=63°32′. Prezintă mai ales feţele: (0001) (10$\bar{1}$1), (10$\bar{1}$0), (10$\bar{1}$2), (11$\bar{2}$2) (40$\bar{4}$1) (fig. 164). Structura este asemănătoare cu a nichelinei (fig. 164); D^4_{6h} cu $a_0=3{,}44$, $c_0=5{,}88$; $Z=2$. Cînd are deficit în Fe atunci c_0=mai mic (pînă la 5,69 Å).

Cristalele sînt totdeauna prismatice sau tabulare după bază, de obicei însă scurte şi groase. Apare adesea şi în rozete. Macle după $(10\bar{1}2)$, cristalele putînd fi perpendiculare unul pe altul. De obicei se întîlneşte în mase compacte cu structură granulară. Clivează după (0001) sau $(11\bar{2}0)$. Casant. Durit. 3,5—4,5. Gr. sp. 4,54—4,65. Culoare galben de bronz sau de alamă. Pulberea ca şi urma cenuşiu-neagră. Puternic sau slab magnetic, după cum proprietatea se manifestă respectiv în direcţia axei principale sau perpendicular pe aceasta.

Compoziţia chimică — FeS corespunde numai varietăţii din meteorite denumită „*troilit*". Analizele asupra pirotinei din scoarţă nu sînt concordante, şi mulţi autori dau formula generală: Fe_nS_{n+1}, variabilă. Pentru compoziţia $Fe_{11}S_{12}$ corespunde un conţinut 61,6% Fe şi 38,4% S. Uneori conţine nichel, probabil inclus sub formă de pentlandit. În unele ocurenţe cobaltul poate să înlocuiască în proporţie de 1/6 pînă la 1/10 nichelul din totalul său.

În tub închis nu dă nici o reacţie: în tub deschis degajă SO_2 însă fără sublimat. Pe cărbune în flacăra de reducere lasă o granulă puternic magnetică. Cu fondanţi dă reacţiile fierului şi cîteodată a nichelului. Se dizolvă în acid clorhidric cu dezvoltare de hidrogen sulfurat şi depozit de sulf.

Pirotina este un mineral de temperatură relativ înaltă, a cărei formare depinde de o concentraţie mică a ionilor de sulf în soluţie. Este astfel cunoscută în aproape toate tipurile de zăcăminte endogene, în special în cele legate de familia rocilor norit-gabroidice şi peridotitice, în care se poate concentra prin diferenţiere magmatică.

Se cunosc multe zăcăminte produse prin asemenea proces. Numai în Norvegia se cunosc peste 40 de masive de gabrouri cu pirotină nicheliferă. Alte zăcăminte se cunosc în Africa de Sud, dar cele mai importante sînt în Canada la Sudbury. În acest din urmă zăcămînt minereurile sînt formate din pirotină cu pentlandit şi calcopirită, adeseori conţinînd şi magnetit, pirită, blendă sau sperrylit.

Pirotina s-a putut forma şi prin procese pegmatitic-pneumatolitice cum este cazul zăcămintelor de la Hundholmen şi de la Iveland din Norvegia sau de la Tunaberg din Suedia.

De asemenea pirotinele s-au putut forma prin procese hidrotermale de temperatură înaltă, cum sînt cele din Brazilia de la Morro-Velho şi cele din R.D.G. de la Freiberg, sau de temperatură scăzută cum sînt cele din R.D.G. de la Andreasberg, din Norvegia de la Kongsberg etc. sau cele din U.R.S.S. de la Devdorak.

Uneori pirotina apare şi în zone de contact, mai ales cu calcare, cum sînt cele din U.R.S.S. de la Başmakovsk şi Bogoslovsk.

Importante concentraţii de pirotină se pot forma şi prin procese metamorfice regionale sau de dislocaţie.

În formaţiuni sedimentare apare sporadic (în U.R.S.S. la Kerci).

În România se găseşte pirotină la Holbav pe pîrîul Venelu în roci ultra bazice nichelifere; la Răşinari şi în Munţii Sebeşului cu pentlandit şi calcopirită în serpentine nichelifere; în Munţii Mehedinţi cu magnetit şi calcopirită în serpentine; la Căzăneşti, în Munţii Metaliferi, în norite; în filoane hidrotermale la Herja şi Băiuţ, alături de pirită, blendă, cuarţ, siderit etc.; la Baia

Scanned with OKEN Scanner

Borşa, Rodna Veche, Săcărămb, Ruda Barza, Zlatna, la Pleşi (R. Sărat) în gresii calcaroase etc.

Hidrotroilitul. Este troilit hidratat ($FeS \cdot nH_2O$), forma coloidală sub care se depune FeS în zonele anaerobe ale bazinelor de sedimentare, din reacţia dintre H_2S rezultat din acţiunea bacteriilor anaerobe şi ionul de fier aflat în soluţiile venite de pe continent. Se transformă apoi în melnicovit-pirită şi în cele din urmă trece la formele cristalizate, pirită sau mercasită.

Se găseşte în Norvegia la Modum, Snarum şi Hilsen, în Suedia la Klerra şi Falun, în Cehoslovacia, în Brazilia, în Anglia (Cronwall), în Statele Unite (în Maine, Connecticut, New-York, New Jersey, Pensylvania); în Canada în diverse localităţi etc.

Covelina — CuS. Hexagonal (dihexagonal-dipiramidal). Structura D^4_{6h}, cu $a_0=3{,}80$, $c_0=16{,}36$ Å; $Z=6$; $a:c=1:4{,}305$. Prezintă mai ales feţele (0001), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}4)$.

Studiul cu raze X arată o structură complicată, similară cu a pirotinei. Relaţia axială este întrutotul asemănătoare cu aceea a cinabrului în grupa căruia se găseşte.

Cristalele (rare) sînt hexagonale cu striaţii orizontale pe feţele prsimatice; de obicei sînt tabulare şi mici. Se găseşte şi în mase rotunjite sau în asociaţii globulare, pojghiţe, mase solzoase şi chiar compacte; de asemenea în pseudomorfoze pe calcopirită sau galenă. Clivează uşor după (0001), ceea ce indică o structură stratificată. Casantă, iar în lamele subţiri elastică. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 4,68. Culoare albastră, indigo închis sau albastră negricioasă. Pulberea neagră; urmă cenuşie pînă la neagră. Luciu metalic sau gras. Opacă.

Conţine: 66,44% Cu şi 53,6% S şi puţin plumb şi fier, mai rar seleniu şi argint.

Încălzită la suflător arde cu flacără albastră; pe cărbune se topeşte, iar cu carbonatul de sodiu lasă o globulă de cupru. În tub închis dă un sublimat de sulf, iar în tub deschis dă miros de SO_2. Se dizolvă în HNO_3 fierbinte cu separare de sulf.

Genetic este legată de procese metasomatice înlocuind sulfurile primare şi secundare de cupru, de exemplu: calcopirita, bornitul, calcozina etc. Exogen se întîlneşte în cantităţi neînsemnate, caracterizînd însă zonele de îmbogăţire secundară în sulfuri din zăcămintele de cupru. Se cunosc şi forme colomorfe sau pămîntoase depuse pe fisuri. Hidrotermal apare foarte rar, în parageneză cu pirita în special în S.U.A. la Butte în Montana.

În România se găseşte la Baia Borşa (Vişeu), Crucea (V. Dornei) şi la Bălan, alături de calcopirită şi alte sulfuri; la Somova (Tulcea) secundară în filonaşe pe calcopirită; în Banat la Oraviţa, Ciclova, Sasca; în regiunea filoniană de la Baia Mare (Baia Sprie, Cavnic etc.); la Brad (în M. Apuseni).

Cu aceleaşi geneze se găseşte în R. D. Germană la Sangerhausen; în Jugoslavia la Bor; în Austria la Salzburg; la Vezuviu ca produs fumarolian; foarte răspîndită în Chile, în Bolivia, în Angola, în insula Kavan (Noua Zeelandă), în Australia, în insula Luzon (Filipine) la Sujuk, în S.U.A. (Montana, Colorado, Wyoming).

Scanned with OKEN Scanner

Covelina, ca și calcozina, este un minereu căutat pentru Cu, deoarece prezintă în general un conținut de două ori mai mare decît calcopirita.

Bornit — Cu_5FeS_4. Cubic, cu structură complicată; $a_0=10{,}97$ Å; $Z=8$. La temperatura camerei apare adesea rombic cu $a_0=21{,}94$, $b_0=21{,}94$, $c_0=10{,}97$ Å. Prezintă fețele (100), (111), (110), (211). Aceste forme pot să fie izolate sau combinate între ele. Cristalele au fețele neregulate și uneori curbate putînd fi izolate, reunite în druze sau disemnate în calcare. De cele mai multe ori compact sau în mase lamelare sau rotunjite. Pseudomorfoze după calcozină. Clivaj după (111). Spărtură concoidală sau neregulată. Puțin casant și friabil. Durit. 3. Gr. sp. 4,9—5,4. Luciu metalic. Culoare între arămiu și brun închis pe spărtură proaspătă, albastru irizant sau roșu pe fețele mai vechi. Pulberea neagră. Bun conducător de electricitate.

Compoziția chimică corespunde unui sulfoferit de cupru de constituție variabilă. Compoziția normală ar fi: $Fe_2'''S_6Cu_6$ cu conținut de 55—69% Cu.

În tub închis dă un slab sublimat de sulf. În tub deschis miros sulfuros fără sublimat. Pe cărbune, în flacăra de reducere, devine negru și apoi roșu; se topește într-o globulă casantă și magnetică. Cu fondanți dă reacțiile Cu și Fe, iar cu Na_2CO_3 dă o globulă de cupru. Umectat cu HCl colorează flacăra în albastru. Solubil în acid azotic cu depozit de sulf. Rar ortomagmatic. Răspîndit în filoane hidrotermale alături de calcozină și enargit (cum se întîlnește în S.U.A. la Butte în Montana, în Namibia la Tsumeb, în Chile la Tamaya), sau în legătură cu soluții mai calde alături de magnetit sau hematit (ca la Siegerland în R.D.G., în Silezia, în Anglia la Redruth).

Întîlnit în zone de îmbogățire secundară, în special pe seama calcopiritei. Prin oxidare, în zona de alterare, bornitul trece în malachit, azurit și mai rar în cuprit.

În România se întîlnește la Bălan, Altîn Tepe, Teregova, asociat adesea cu calcopirită, pirită, calcit, cuarț etc.; la Moldova Nouă, Sasca, Oravița, Dognecea, Băița Bihor în zăcăminte pirometasmatice; la Baia Sprie la Tomnatec (Tibleș), Deva, Stănija etc., în filoane hidrotermale, asociat cu alte sulfuri, mai ales de cupru.

Se mai găsește în Irlanda, în Italia la Montecatini, în R. D. Germană la Mansfeld, în Munții Ardeni, în Norvegia, în U.R.S.S. la Uspensk (în Kazahstanul central) și într-o serie de zăcăminte din Ural, în Chile (este cel mai important mineral de cupru din Chile), în S.U.A. (la minele din Bristol în Connecticut, în Pensylvania, la Chesterfield în Massachussetts), în Canada la Acton și lîngă Quebec etc.

Fiind mai bogat în Cu decît calcopirita, în zăcăminte mari prezintă interes industrial.

Germanit — $Cu_3(Ge,Fe)S_4$. Cubic (tetraedric), cu $a_0=10{,}48$ Å. Cristalele sînt microscopice. Lipsit de clivaj. Durit. 3. Gr. sp. 4,59. Opac. Culoare violetă rozie. Luciu metalic. Conține 8—10% Ge, alături de Zn, Mo. Apare în zăcămînt alături de tennantit, blendă și local calcozină. Se găsește din abundență în zăcămîntul Tsumeb din Namibia.

Scanned with OKEN Scanner

În România a fost semnalat în filoanele hidrotermale cu mineralizaţie polimetalică (blendă, tetraedrit, calcopirită) de la Ilba (Baia Mare), Baia Borşa (Vişeu), Crăciuneşti şi Bucuresci (Brad).

Linneit — Co_3S_4. Cubic, O_h^7, cu reţeaua spinelului ($a_0 = 9{,}45 - 9{,}53$ Å). Prezintă feţele (111) şi (100), cu macle după (111). Compact sau în mase izolate. Clivează după (100). Durit. 5,5. Gr. sp. 4,8—5,8. Culoare alb de argint, roşietic sau gălbui. Luciu puternic metalic. Urma cenuşiu-negricioasă. Cobaltul poate fi înlocuit prin nichel, fier sau cupru, constituind astfel seria lineitului, compusă din: *siegenit*-$(Co, Ni)_3S_4$; *polidimit*-Ni_3S_4; *violarit*-$(Ni, Fe)_3S_4$; *carolit*-$CuCo_2S_4$ şi altele. Într-o argilă pliocenică din California s-a descoperit de curînd mineralul numit *greigit*-Fe_3S_4 ($a_0 = 9{,}88$ Å, gr. sp.$= 4{,}08$).

Unele varietăţi de lineit, cum sînt de ex. cele de la Musen din R. F. Germania, dau în tub închis sublimat de sulf, în tub deschis miros de SO_2 şi un slab sublimat de As_2O_3. Pe cărbune degajă miros sulfuros şi arsenical, iar în flacără de reducere dau o globulă cenuşie; pe spărtură linneitul are culoare galbenă de bronz, magnetică, care cu fondanţi dă reacţiile Co, Ni, Cu. Solubil în NHO_3 cu depozit de sulf şi formînd o soluţie roşie.

Mineralele acestei serii se găsesc în filoane hidrotermale, de obicei cu gangă de siderit, de ex. la Müsen, Eiserfeld, Grünau (R.F.G.) etc. Adesea se depun într-un domeniu de temperatură înaltă, aşa cum se găsesc în Suedia la Bastnaes şi în Namibia la Henderson. Mai poate apărea şi în zona de alterare a zăcămintelor de cobalt, cum se întîlneşte în Zair.

Minerale din această serie se găsesc şi în S.U.A., în mina la Motte (Missouri) şi la Mineral Hill (Maryland).

Violarit — $(Ni, Fe)_3S_4$. Face parte din grupa lineitului. Cubic. Clivaj perfect după (100). Culoarea cenuşiu-violetă, care se închide repede. Se găseşte alături de pirită, calcopirită şi pentlandit în S.U.A. (în Nevada, în California la Julian) şi în Canada la Sudbury.

Polidimit — Ni_3S_4. Cubic, prezentînd mai ales forme octaedrice; de multe ori se întîlneşte cu macle polisintetice după octaedru. Cristale adesea tabulare. Clivează după (100). Casant. Durit. 4,5. Gr. sp. 4,8—4,81. Culoare cenuşie, care cu timpul devine gălbuie.

Conţine Co, Fe, As şi Sb. Este, probabil o mixtură între pentlandit şi violarit.

La suflător descrepită, în tub închis dă un sublimat de S. Reziduul se topeşte pe cărbune, lăsînd o globulă de culoare verde-gri, magnetică. Insolubil în HCl, solubil în HNO_3, dînd o soluţie de culoare verde.

Se găseşte asociat cu mai multe tipuri de sulfuri la Grünau în Westfalia, la Sudbury în Canada etc.

Daubréelit — $FeCr_2S_4$. Cristalizat cubic. Luciu metalic. Culoare neagră. Gr. sp. 5. Sfărîmicios. Recunoscut, ca şi troilitul, numai în unele meteorite feroase.

Scanned with OKEN Scanner

Badenit — $(Co, Ni, Fe)_3(As, Bi, S)_4$. Apare masiv granular și fibros. Gr. sp. 7,1. Luciu metalic. Culoare verde deschis. Fuzibil. A fost găsit de P.Poni în anul 1900 la Bădeni-Ungureni-Muscel, asociat cu eritrină, anabergit, malachit, siderit, saflorit, smaltină etc.

Calcopirita — $CuFeS_2$. Tetragonal. Clasa scalenoedrică $a : c = 1 : 0{,}98525$. Prezintă mai ales cei doi sfenoedri direct și invers, din care unul mai dezvoltat, iar celălalt mai redus. Mai apar apoi formele (101), (201), (110), (100) (fig. 165, *a*)

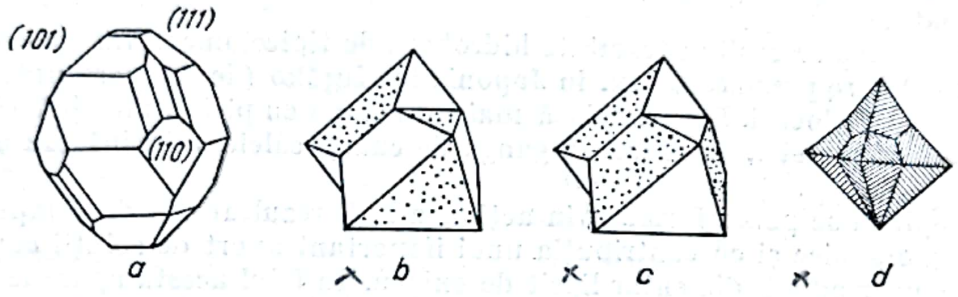


Fig. 165. Cristale de calcopirită:
a — cristal cu diferite fețe; *b* și *c* — macle cu axa perpendiculară pe (111); *d* — maclă paralelă cu (110) (japoneză).

cît și fețele unui scalenoedru (313). Rețeaua D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$ cu $a_0 = 5{,}25$, $c_0 = 10{,}32$ Å (fig. 166), foarte asemănătoare cu structura blendei. Cristalele sînt de obicei mărunte. Fețele sfenoedrului pozitiv (111) sînt striate sau mate, pe cînd ale sfenoedrului negativ $(1\bar{1}1)$ sînt luciate.

Adeseori macle prin juxtapunere după (111), în forme lamelare (fig. 165 *b*, *c*) sau repetate, macle prin interpătrundere, după (100) sau paralele cu (110)

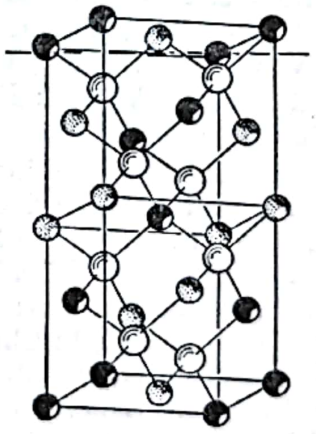


Fig. 166. Structura calcopiritei.

(macla din Japonia, fig. 165, *d*). De obicei se prezintă în mase compacte, rotunjite sau în pseudomorfoze după magnetit, bismutină, panabaz etc. Clivează distinct după (201). Spărtură concoidală sau neegală. Durit. 3,5—4. Gr. sp. 4,1—4,3. Puțin sfărîmicioasă. Culoarea galben de alamă sau galben de aur; pulberea neagră. Urma cenușiu negricioasă.

Scanned with OKEN Scanner

Conţine cîteodată seleniu şi taliu. Încălzită decrepită şi devină mai închisă; pe cărbune dezvoltă SO_2 şi se topeşte, dînd o globulă magnetică neagră. Cu fondanţii dă reacţiile fierului şi ale cuprului. Greu solubilă în acidul azotic, mai uşor solubilă în apa regală cu depozit de sulf. Dacă soluţiei i se adaugă un exces de amoniac ea devine mai întîi albastră şi apoi depune hidratul feric.

Geneza prin procese diferite. Astfel se poate concentra prin diferenţiere în rocile magmatice, mai ales în cele bazice, cum sînt peridotite, norite şi gabrouri, frecvent ascociată cu pirotină, pentlandit, pirită şi uneori cu magnetit şi cubanit. Sporadic, în pegmatite, (pirometasomatic), constituind mai ales impregnaţii.

Se formează în multe zăcăminte hidrotermale tipice, uneori fin concrescută cu pirita. Aşa se prezintă de ex. în Japonia la Kurôko (de temperatură înaltă) şi în multe alte locuri. Este asociată mai totdeauna cu pirită, pirotină, blendă, galenă, teraedrit etc., de obicei în gangă de cuarţ, calcit, baritină sau diferiţi silicaţi.

Calcopirita se poate forma prin acţiunea H_2S rezultat din descompunerea resturilor organice şi cu contribuţia unui important aport de soluţii cuprifere însă într-un mediu sedimentar lipsit de oxigen. În felul acesta apare la Rammelsberg şi în şisturile cuprifere de la Mansfeld, cît şi în mici cantităţi în multe zăcăminte de cărbuni. Se poate întîlni în complexe de şisturi cristaline prin metamorfismul şisturilor cuprifere.

În zonele de oxidare calcopirita conduce la formarea sulfatului de cupru solubil. Dacă procesului de oxidare i se adaugă şi acţiunea apei şi CO_2, atunci se formează pe seama ei malachit şi azurit. În prezenţa hidrosolilor de SiO_2 se formează *crisocol*. În zonele de oxidare se formează de asemeni pe seama calcopiritei variate săruri de cupru ca de ex.: arseniaţi, fosfaţi, vanadaţi şi uneori chiar cloruri. Dacă zona de oxidare se află în regiuni cu climă foarte uscată atunci aici se pot păstra şi sulfaţi de cupru uşor solubili.

În România se găseşte în Banat (la Moldova Nouă, Sasca, Oraviţa, Ciclova, Dognecea, Ocna de Fier); în Carpaţii Orientali (la Cîrlibaba, Rodna, Nordul Moldovei, V. Colbului, Chiril, Crucea, Bălan, Gemenea, Ostra, Tulgheş etc.); la Ciunget (Rîmnicu Vîlcea); Baia de Aramă; la Căzăneşti-Ciungani; la Baia Sprie, Cavnic, în Munţii Ţibleş şi Rodna, la Pleşi (R. Sărat) în gresii.

În alte ţări se cunoaşte în numeroase zăcăminte, asociată de obicei cu galenă, blendă, pirită, uneori cu pirotină, magnetit, bornit etc.; în R.D.G. la Freiberg; în R. F. Germania la Clausthal, Neudorf, Müsen; în Cehoslovacia; în Anglia în Cornwall; în Irlanda la Wicklow; în Suedia la Falun; în U.R.S.S. la Carpusinsk, Levihinsk, Turinsk ş.a.; în Italia la Montecatini; în Australia de Sud; în Africa de Sud; în Chile la Copiapo; în Statele Unite în diferite localităţi; în Connecticut la Bristol şi Middletown, în New York la Rosie, în Pensilvania la Phenixville, French Creek, Chester Co., în Virginia la minele de cupru Phenix, în California, în Colorado, Arizona etc.; în Canada în provincia Quebec, Lacul Huron etc.

Pirita — FeS_2. Cubic (clasa diakisdodecaedrică), cu dimensiuni parametrale destul de mari. Prezintă mai ales cristale cu formele de cub, octaedru (mai rar), dodecaedru pentagonal, apoi feţele (321), (421), (211), (110)

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 167 *a-f* şi *h*). La Dognecea s-au găsit feţe corespunzînd formelor (910); (10.11.0) sau chiar (18.10.5), iar la Deva feţele (15.15.14) sau (17.13.13) etc. precum şi numeroase combinaţii în care intră formele de mai sus (fig. 167 *abcd*). După cercetările făcute s-au găsit pînă acum: 35 dodecaedri pentagonali, 11 icositetraedri, 32 diakisdodecaedri.

Grupă spaţială: T_h^4-$Pa3$; $a_0=5{,}42$ Å; $Z=2$. În fig. 168 se poate vedea comparativ dimorfismul sulfurii de fier (FeS_2). Macle frecvente prin interpă-

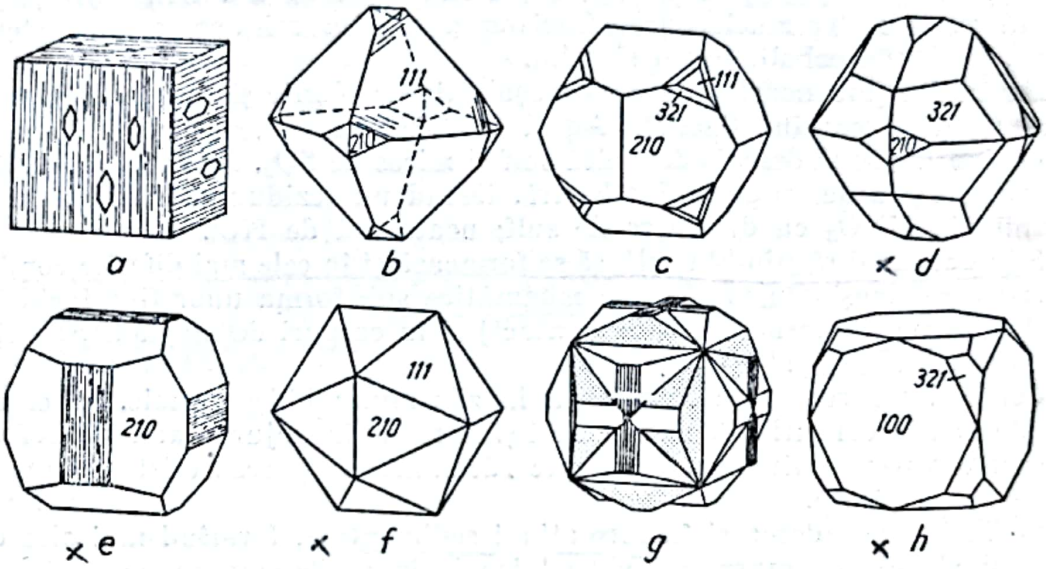


Fig. 167. Cristale de pirită:
a—f şi *h* — combinaţii de diferite feţe; *g* — macla în cruce de fier.

trunderea a doi dodecaedri pentagonali, care formează aşa-numita „cruce de fier" (fig. 167, *g*). De asemenea, în marmura de la Carara s-a găsit macla a două cristale cubice după faţa (320). Dodecaedrul romboidal apare rar şi izolat, iar dodecaedrul pentagonal (210) apare frecvent şi este aşa de bine reprezentat încît i s-a dat chiar numele de piritoedru. Cristalele pot avea dimensiuni foarte variate, fiind izolate în grupe. Feţele de cub sînt striate paralel cu muchiile sale, iar acele ale octaedrului paralel cu muchiile combinaţiei cu dodecaedrul pentagonal (fig. 167, *e*); feţele dodecaedrului penta-

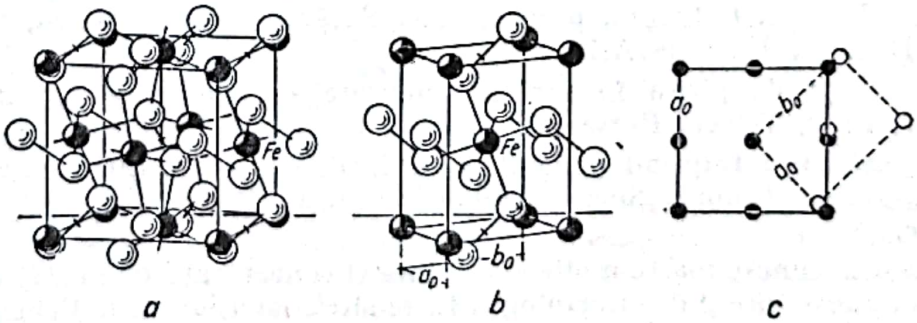


Fig. 168. Dimorfismul FeS_2:
a — pirita; *b* — marcasita; *c* — proiecţia celulei elementare pe faţa de bază.

gonal sînt striate paralel cu muchiile mari. Pirita se mai poate găsi şi sub formă de mase sferice (mai ales în sedimente), mase compacte cu diverse aspecte reniforme, oolitice, dendritice etc., precum şi în pseudomorfoze după: marcasită, pirotină, calcozină, cuarţ, fluorină, aragonit, calcită etc. Adeseori alterată şi transformată în oxid feric hidratat. Clivează după (100) dar nu cu uşurinţă. Spărtură concoidală sau neegală, casant.

Durit. 6—6,5. Gr. sp. 4,9—5,2. Prin lovire (scăpărare) dă scîntei şi miros de sulf. Culoare galben de alamă, aurie sau chiar brună. Urma brună sau neagră verzuie. Termoelectrică. Conţine de multe ori aur, argint, nichel, cupru, urme de cobalt, arsen şi taliu.

Pirita din ţara noastră de la Almaşul Mic de Munte şi cea de la Almaşul Mare (Zlatna) conţine 0,022% Ag şi 0,001% Au.

În tub închis şi deschis dezvoltă sulf şi miros de SO_2. Încălzită la suflător se aprinde şi arde cu flacără albastră, lăsînd un reziduu de FeS magnetic. Solubilă în HNO_3 cu depunere de sulf; neatacată de HCl.

Fiind cea mai răspîndită sulfură se formează şi în cele mai diferite condiţii. Astfel se întîlneşte în multe roci magmatice sub forma unor fine incluziuni sau în skarne (metasomatism de contact) şi în corpuri de magnetit, asociată mai totdeauna cu alte sulfuri.

Cel mai frecvent este răspîndită în zăcăminte hidrotermale, în care se găseşte atît în corpurile de minereu cît şi în rocile înconjurătoare, în tovărăşia celor mai variate minerale. În aceste zăcăminte se găsesc cristale frumoase şi bine dezvoltate.

Se întîlneşte adesea şi în formaţiuni sedimentare, formînd mai ales concreţiuni alături de marcasită şi melnicovit în argile, marne, zăcăminte de cărbuni, de fier, mangan, bauxită etc., rezultată pe seama descompunerii resturilor organice într-un mediu lipsit de oxigen.

Prin oxidare trece în sulfat feros, care în exces de oxigen trece uşor în sulfat feric. Acesta suferind un proces de hidroliză trece în oxid de fier (limonit) şi H_2SO_4. Astfel se formează pseudomorfoze de limonit pe pirită. Zona de alterare a zăcămintelor în care se manifestă acest proces se numeşte „pălăria de fier".

În România pirita apare dispersată sau formînd acumulări în corpuri şi filoane pirometasomatice şi hidrotermale, la Gemenea, Ostra, Ditrău, Tulgheş, Cerbia, Căzăneşti, Somova, Altîn Tepe, Moldova Nouă, Sasca, Oraviţa, Dognecea, Ocna de Fier, Băiţa Bihor, Baia Sprie, Cavnic, Munţii Ţibleşului, Rodnei, Călimani, precum şi la Săcărămb, Ruda-Barza, Stănija, Zlatna, Bucium, Baia de Arieş.

Concentraţii de pirită în roci sedimentare se cunosc la Gheorghieni, Tg. Ocna, Pleşi, Telega, Borsec, Comăneşti, Petroşani, Secul etc.

Dispersată sau formînd acumulări se întîlneşte în şisturi cristaline la Pojorîta, Bălan, Lipova, Someş, Dubova, Coteşti, Plavişeviţa, Poiana Mărului etc.

Pe glob se cunosc foarte multe zăcăminte şi concentraţii de pirită, descrise în cărţi de zăcăminte şi de mineralogie. Între altele menţionăm în Cehoslovacia la Smolnik şi Přibram, în Spania la Rio Tinto, în Italia la Brosso, Traversella etc., în Franţa la Saint-Pierre de Mesage etc., în Suedia la Falun, în Norvegia

Scanned with OKEN Scanner

(la Roröros, Sör-Trondelay), în Mexic, Peru, Bolivia, Chile, Brazilia, S.U.A., Japonia, U.R.S.S. ş.a.

Se întrebuinţează la prepararea acidului sulfuric. În acest scop pirita este prăjită în cuptoare speciale, după care urmează un proces special de oxidare cu ajutorul oxizilor de azot în prezenţa vaporilor de H_2O. Acesta în final conduce la obţinerea acidului sulfuric.

Bravoit (*pirită nicheliferă* sau *mechernichit*)—(Fe, Ni)S_2. Este o pirită în care Ni poate să înlocuiască fierul pînă la 50%. Se întîlneşte în granule mici sau în fragmente de cristale cu aparenţa octaedrică, colorat în brun, sau foarte slab gălbui. Duritate mică şi adesea puternic zonat. Se cunoaşte în zăcăminte de plumb de la Mechernich (Eifel) în R. F. Germania. Adesea se întîlneşte ca produs intermediar de alterare al pentlanditului. Se mai întîlneşte diseminată în zăcămintele de vanadiu de la Minasragra (Peru) şi în partea de SE a statului Missouri în S.U.A.

Hengleinit. Este o pirită-cobalto nicheliferă de forma (Co, Ni, Fe)S_2 cu 20% Co+Ni. Se prezintă în mici piritoedri de culoare cenuşie de oţel cu urma cenuşie închisă. Durit. 5. Gr. sp. 4,716. Se găseşte în R. F. Germania la Müsen. Determinările microscopice arată că ne găsim în faţa unei mixturi de siegenit şi pirită.

Hauerit — MnS_2. Cubic; prezintă mai ales feţele de octaedru, combinate cu feţele de cub şi dodecaedru romboidal, precum şi cu feţele (210), (321) etc. Este izotip cu pirita şi are a_0=6,10 Å. Cristalele au muchii foarte ascuţite şi pot fi întîlnite izolate sau în mase globulare ori în agregate bacilare. Clivează uşor după cub (100). Durit. 4. Gr. sp. 3,4—3,5. Culoare roşu-brun mai închis sau chiar brun negru, pulberea şi urma roşu-brună. Luciul adamatin; semitransparent în lamele subţiri.

Conţine şi 1,30% fier. În tub închis depune mult sulf şi lasă un reziduu de culoare verde solubil în HCl. Cu carbonatul de sodiu şi cu fondanţi în general dă reacţiile manganului; încălzit cu HCl dezvoltă H_2S şi depune sulf.

În România haueritul a fost semnalat la Gurahonţ (Moneasa). Se găseşte în Slovacia la Kalinca, la Wakatipu în Noua Zeelandă, la Raddusa în Sicilia şi în S.U.A. în Louisiana.

Arsenoferit — $FeAs_2$. Cubic, în cristale mici de culoare brun închis. Durit. 5,5. Gr. sp. 6,42. În fragmente fine lamelare apare prin transparenţă cu culoare roşie rubinie. Se găseşte în Elveţia la Binnental şi în Cehoslovacia la Joachimov.

Sperilit — $PtAs_2$. Cubic — T_h, cu a_0=5,94 Å. Cristale mai ales cu feţele (100), (111), (210) sau cu feţe de diploedru. Cristalele sînt însă de dimensiuni pînă la 2 cm, şi alungite după muchii. Maclează rar. Prezintă luciu metalic puternic. Culoare albicioasă. Durit. 6—7. Gr. sp. 10,6. Urma neagră. Conţine, alături de platină, mici cantităţi de Fe, Rh, Pd. Se topeşte uşor pe cărbune, lăsînd o globulă metalică cu suprafaţă spongioasă. Degajă vapori de As_2O_3. Nu se dizolvă în acizi şi nici în apa regală.

Scanned with OKEN Scanner

A fost găsit prima dată în zăcămintele de pirotină de la Sudbury din Canada în legătură cu rocile eruptive bazice asociat cu pirotină, calcopirită, pentlandit. Se găseşte şi în pegmatitele legate de magme bazice cît şi în zăcăminte metasomatice.

În România a fost semnalat pe pîrîul Venelu de lîngă Holbav-Braşov, microscopic în roci ultrabazice nichelifere, alături de pirotină şi calcopirită.

Răspîndire importantă are în zăcămintele de platină de la Bushveld (Transvaal). Frumoase cristale s-au aflat în formaţiunile pegmatitice de la Tweefontein din Transvaal (Africa de Sud). Se găseşte aluvionar şi în U.R.S.S. la Zeisk şi Timpton. Este un mineral bogat în platină.

Cobaltina — CoAsS. Cubic, adesea în clasa T_h foarte rar în clasa T. Prezintă forme analoage cu acele ale piritei şi mai ales combinaţia feţelor de cub, octaedru, dodecaedru, romboidal. Feţele de cub (100) sînt striate ca la pirită (fig. 169). Structural prezintă reţeaua cu $a_0=5{,}61$ Å, $Z=4$. Structura

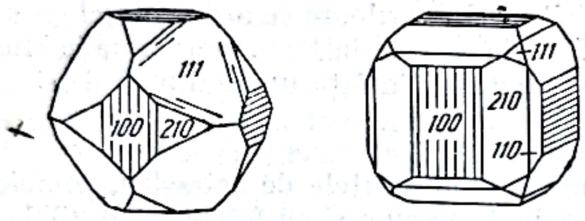


Fig. 169. Cristale de cobaltină.

sa este perfect analoagă cu a piritei în care S_2 este înlocuit prin AsS, adesea însă neregulat distribuit. În unele privinţe, mai ales atunci cînd grupa AsS este ordonată, reţeaua seamănă cu a ulmanitului. Se găseşte în mase lamelare, granulare sau compacte. Clivează bine cubic; spărtura neegală, casant. Durit. 5,5. Gr. sp. 6—6,4. Luciu metalic puternic. Prin transparenţă apare alb de argint, roşietic cu reflexe cenuşii. Pulberea şi urma cenuşie neagră. Microscopic se prezintă ca un mineral anizotrop (probabil rombic) şi nu izotrop. După încălzire puternică devine în adevăr izotrop. O parte din cobalt poate fi înlocuită prin fier.

Încălzită în tub închis nu se alterează şi nu dă sublimat de arsen; în tub deschis dă un sublimat de As_2O_3; pe cărbune se topeşte dezvoltînd miros puternic de arsen şi lăsînd o globulă slab magnetică. Cu fondanţi dă reacţiile cobaltului. Solubilă în HNO_3 cu separare de sulf şi depozit de As_2O_3; soluţia devine roşietică.

Prezentă în roci pirometasomatice şi mai cu seamă în zăcăminte hidrotermale de temperatură înaltă, în filoane, asociată cu sulfuri şi arseniuri de cobalt şi fier, precum şi cu calcopirită, pirită, blendă, cuarţ etc. În zonele de alterare prin oxidare trece în eritrină.

În România a fost semnalată la Ogradina în serpentinele cu cromit, apoi în Valea Racoviţa (Oraviţa) în skarnele banatitelor, şi la Ilba (Baia Mare) în filoanele Firizan şi Nepomuc, mai în adîncime.

Se găseşte formată în aceleaşi moduri şi asociată cu multe minerale în Suedia la Tunaberg, Riddarhyttan şi Håkansboda în cristale foarte frumoase alături de calcopirită, cubanit ş.a.; în Norvegia la Skutterud; în Silezia; în

Scanned with OKEN Scanner

R. F. Germania; în Anglia (Cornwall); în India la Rajputana; în U.R.S.S. (Azerdbaidjan, Transcaucazia) ş.a.; în Canada la Cobalt etc.

Cobaltina este una din sursele principale de cobalt şi se extrage chiar dacă minereurile conţin 0,2% Co. Compuşii săi stabili de culoare albastră şi verde sînt întrebuinţati la colorarea sticlelor şi produselor ceramice. Cobaltul extras este utilizat în aliaje la fabricarea oţelurilor speciale cu duritate mare, cu stabilitate la temperaturi înalte şi cu proprietăţi magnetice deosebite. Alături de Cr, Mo, W şi alte elemente este utilizat la prepararea unor aliaje metalice importante.

Gersdorfit — **NiAsS.** Cubic cu formele (100), (111), dodecaedru pentagonal (210) şi cu (110). Structura este analoagă cu a cobaltinei, cu $a_0 = 5{,}71$ Å.

De obicei compact sau în agregate globulare. Clivează bine după (100). Spărtura neegală; casant. Durit. 5,5. Gr. sp. 5,6—6,2. Luciu metalic. Culoare alb de argint, spre culoarea oţelului, uneori gri negru; pulberea ca şi urma gri neagră.

Nichelul poate fi înlocuit în unele varietăţi prin Fe şi Co.

Încălzit în tub închis decrepită şi dă un sublimat galben-brun de sulfură de arsen cu miros caracteristic; în tub deschis degajă miros de SO_2 şi depune sublimat cristalin de As_2O_3; pe cărbune degajă acelaşi miros de SO_2 şi emite vapori de arsen, lăsînd o globulă, care la început dă reacţiile fierului şi apoi ale cobaltului şi nichelului. Se dizolvă în acid azotic cu depozit de sulf dînd o soluţie colorată în verde.

Are origine hidrotermală. Se asociază de obicei cu sulfuri şi arseniuri de nichel (nichelină, millerit, cloanthit, rammelsbergit, ullmanit etc.), dar poate fi întîlnit asociat şi cu alte diferite sulfuri sau cu calcit, ankerit, dolomit sau cuarţ. Prin procese de oxidare gersdorfitul duce la formarea *annabergitului* arseniat de nichel hidratat $-Ni_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ de culoare verde intens.

În România a fost semnalat în pegmatite la Teregova (Caransebeş) şi în skarne la Băiţa Bihor ca incluziuni în cosalit ($Pb_2Bi_2S_5$).

Se găseşte în Suedia la Loos şi Helsinglaad, în Finlanda la Lempälä, în Harz la Harzgerode, în Austria la Schladming şi Kamsdorf, în Scoţia, în Statele Unite la Phönnixville, în Canada (Ontario), în Tasmania la Dundas, în Bolivia la Tacapari etc. În U.R.S.S. s-a semnalat la Berezovsk (Urali) şi Berikulsk (Siberia orientală).

Modderit — *CoAs.* Culoare palid albăstruie. Apare alături de niccolit la Witwatersrand în Transvaal.

Ullmannit — **NiSbS.** Cubic; T^4, cu $a_0 = 5{,}92$ Å. Formele obişnuite ce le prezintă sînt (001), (111), $(1\bar{1}0)$ apoi dodecaedrul pentagonal (210), forme tetraedrice (111) şi $(1\bar{1}1)$, dodecaedrul trigonal, dodecaedrul deltoidal (fig. 170). Apar uneori şi macle. De cele mai multe ori mineralul se întîlneşte însă compact sau în agregate granulare. Clivează după (100). Spărtura neregulată; casant. Durit. 5—5,5. Gr. sp. 6,5—6,7. Luciu metalic. Culoare de fier sau alb de argint; pulberea cenuşiu închis. Antimoniul este înlocuit adesea prin mici cantităţi de arsen şi fier (în varietatea *korynit*).

Scanned with OKEN Scanner

În tub închis dă un slab sublimat de antimoniu; în tub deschis dă miros de SO_2 şi un sublimat alb nevolatil. Pe cărbune se topeşte lăsînd o globulă şi cu degajare de vapori de antimoniu care acoperă cărbunele cu o peliculă albă; cu boraxul dă reacţiile nichelului. Solubil în acidul azotic şi apă regală cu formarea unei soluţii verzi şi depozit de sulf şi oxid de antimoniu.

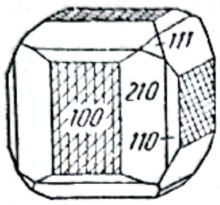


Fig. 170. Cristal de ullmanit.

Puţin răspîndit se găseşte în Austria în minele de la Frensburg, în R. F. Germania la Siegen, în Munţii Harz la Harzgerode, în Sardinia la Monte Narba.

Villamaninit. Sulfoseleniură complexă de Cu, Ni, cu conţinut mic de Co şi Fe. Studiile microscopice arată că ne găsim în faţa unei mixturi compusă din calcopirită şi linneit. Se prezintă sub forma unor mici cristale cubo-octaedrice, adesea cu feţe curbate. De obicei se întîlneşte în mase globulare ca structură radiară. Culoare verzuie negricioasă şi cu luciu metalic. Durit. 4,5. Gr. sp. 4,5. Se întîlneşte în Spania la Cármenes.

Willyamit — a fost descris ca o sulfo-stibiură de cobalt şi nichel, probabil tot un amestec. Cunoscut la Broken Hill în Australia.

Kallilit — o sulfo-bismutură de nichel şi stibiu, este considerat de asemenea ca o mixtură. Se cunoaşte în R. F. Germania la Schönstein.

Laurit — RuS_2 cu mici adaosuri de osmiu. Cristalizează cubic, cu $a_0 = 5{,}60$ Å, prezentîndu-se sub forma unor mici octaedri. Luciu metalic. Clivaj octaedric. Culoare gri albicioasă. S-a întîlnit în aluviunile platinifere din Borneo şi în Africa de Sud la Mooihoek, în Columbia şi în S.U.A. (Oregon).

Următoarele trei minerale: smaltină, cloantit şi skuterudit cristalizează toate în sistemul cubic, cu un tip special de structură. Toate formează ames-

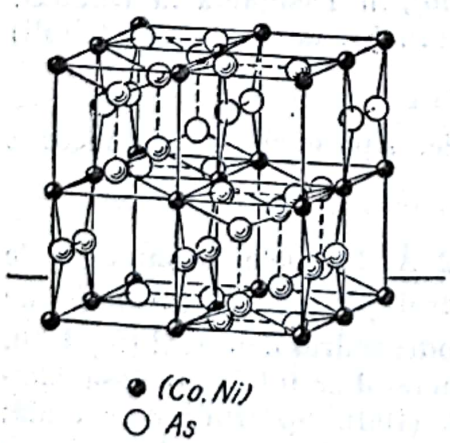


Fig. 171. Structura cristalelor de smaltină, cloantit, skuterudit.

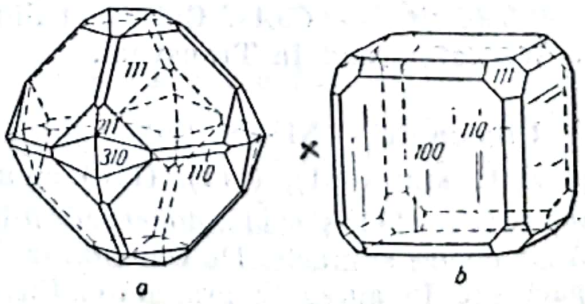


Fig. 172. Cristale de skuterudit-smaltină (*a*) şi cloantit (*b*).

tecuri izomorfe nedeterminate iar o parte din Co şi Ni poate să fie înlocuită prin Fe. Făcînd abstracţie de conţinutul mai mic în As, smaltina şi cloantitul au structuri cristaline perfect analoage, prezentînd mici diferenţe între dimensiunile celulelor elementare, ambele avînd totuşi dimensiuni mai mari decît ale skuteruditului.

Smaltina — $CoAs_3$ sau **(Co, Ni)As_3**. Cubic, prezintă feţele de cub, octaedru, dodecaedru romboidal şi trapezoidal (211) şi feţe de 310 (fig. 172 *a*). Cristalele sînt cîteodată deformate sau reunite în grupe. Se mai găseşte sub formă de asociaţii bacilare, granulare cît şi în mase compacte, de multe ori rotunjite.

Grupa spaţială $T_h^5 - Im3$, cu $a_0 = 8{,}21$ Å, $Z = 8$. În structură Co apare coordinat cu 6 atomi de As. În ultimul timp se arată că As formează grupe de As_2 în structură (v. fig. 171). Clivează greu după cub (100) şi octaedru (111). Spărtura neegală. Casant. Durit. 5,5.. Gr. sp. 6,37—7,3. Luciu metalic. Culoare alb de staniu, gri de oţel, sau gri închis. Pulberea gri închis; urma neagră.

O parte din Co poate fi înlocuită prin Fe, Ni sau Cu; analizele arată şi prezenţa sulfului.

În tub închis prin încălzire energică dă un sublimat de arsen metalic; în tub deschis dă sublimat de anhidridă arsenioasă; pe cărbune se topeşte uşor, răspîndind miros caracteristic de arsen, şi lasă o globulă magnetică, care cu boraxul dă reacţiile cobaltului, nichelului şi fierului. Solubilă la încălzire în acid azotic dînd o soluţie roşie şi un depozit cristalin de anhidridă arsenioasă.

Îşi datorează originea exclusiv proceselor hidrotermale de temperatură înaltă, formîndu-se mai întotdeauna alături de alte arseniuri şi sulfoarseniuri de nichel şi cobalt.

Prin oxidare se formează *eritrina* — $Co_3[AsO_4]$ cu $8H_2O$, de culoare roşie, depusă sub formă de eflorescenţe, iar dacă conţine şi nichel se poate forma *anabergit* — $Ni_3[AsO_4]_2$.

În România a fost semnalată la Bădeni (Muscel) de către P. Poni în 1900, care a descris-o sub denumirile de *badenit* şi *alloclazit* — o varietate de glaucodot de forma (Co, Fe)AsS_2 — apoi la Gemenea (Cîmpulung Moldovenesc) sub formă de incluziuni în galenă, la Oraviţa, la Vaţa de Jos şi la Săcărîmb, cu galenă şi arsen metalic.

Cu aceeaşi geneză se găseşte, împreună cu minerale de argint, nichel, bismut în Norvegia la Skutterud, în R.D.G. (la Schneeberg, Annaberg, Marienberg, Johanngeorgenstadt), în Cehoslovacia la Joachimov, în Franţa la Allemont, în Anglia (Cornwall), în S.U.A. la Motte în Missouri etc., în Canada la Cobalt (Ontario), în U.R.S.S. în regiunea Altai, apoi la Nijni-Seimciansk (asociat cu glaucodot, cobaltină, mispikel etc.).

Cînd se întîlneşte în cantităţi mari prezintă desigur mare importanţă industrială.

Cloantit — $NiAs_2$. Cubic. Izotip şi în amestec intim cu skuterudit. Prezintă feţe de octaedru (111), cub (100), dodecaedru romboidal (110), dodecaedru pentagonal (210), trapezoedru (211), adesea în combinaţie cu feţele (310) (fig. 172 *b*). Se găseşte şi în mase granulare sau în asociaţii fibroase. Clivează

Scanned with OKEN Scanner

nedistinct: Spărtura regulată sau neregulată; casant. Durit. 5,5—6. Gr. sp. 5,7—6,8. Luciu metalic. Culoare alb de staniu, gri sau negru, bătînd în verde; pulberea gri-neagră.

O parte din nichel poate fi înlocuită prin Fe sau Co. Analizele pun în evidenţă şi sulf.

În tub închis dă un sublimat de As, care devine apoi roşu de cupru; în tub deschis evidenţiază prezenţa arsenului şi dă anhidridă arsenioasă; pe cărbune se topeşte uşor, degajînd miros de arsen. După o îndelungată calcinare lasă o globulă metalică poroasă. Solubil în acid azotic formînd o soluţie verde sau gălbuie.

Geneza sa, ca şi a cobaltinei, este strîns legată de procese hidrotermale, găsindu-se în aceleaşi parageneze de tipul zăcămintelor de la Schneeberg.

Se găseşte în R. D. Germană, Cehoslovacia, Franţa (în aceleaşi localităţi ca şi smaltina,), apoi în S.U.A. la Chatham (Connecticut) etc., în U.R.S.S. de asemenea în aceleaşi zăcăminte ca şi smaltina.

Skuterudit — $CoAs_3$. Cubic. Structura identică cu a smaltinei. Prezintă feţele (111), (100), (110), (211), (210), diakisdodecaedru (fig. 172 *a*) etc. Se găseşte şi în agregate granulare sau mase compacte. Clivează cubic (100). Spărtura concoidală; casant. Durit. 6. Gr. sp. 6,48—6,86. Luciu metalic. Culoare alb de staniu, sau gri de plumb. Conţine 20,7% Co şi 79,3% As. Parte din cobalt (1—1,5%) poate fi înlocuită prin Fe sau Ni. Prezintă aceleaşi reacţii ca şi smaltina, dînd însă mai mult arsen.

Se găseşte în Norvegia la Skutterud şi Snarum, în Elveţia la Valais, în S.U.A. lîngă Franklin (în New-Jersey) etc.

Ca varietăţi se cunosc:

Skuterudit nichelifer $(Ni, Co, Fe)As_3$. Se întîlneşte masiv, granular. Culoare verzuie. Se găseşte în S.U.A. lîngă Silver City (New-Mexico).

Bismuto-Smaltină — $Co(As, Bi)_3$. Este un skuterudit cu conţinut de bismut. Culoare deschisă. Gr. sp. 6,92. Aflat în R.D.G. la Zchorlau lîngă Schneeberg.

Marcasită — FeS_2. Ortorombic; este o modificaţie a FeS_2. Grupa spaţială D_{2h}^{12} — *Pmnn.*, cu $a_0=3{,}39$, $b_0=4{,}45$, $c_0=5{,}42$ Å, $Z=2$. Structura ca în fig. 168 *b*. Prezintă mai ales feţele (110), (014) (103), (101), $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}01)$, (011), (111), (001) (fig. 173 *a,b*). Relaţia axială $a:b:c=0{,}7662:1:1{,}2342$.

Cristalele sînt de obicei tabulare, dar pot fi şi prismatice sau piramidale. Macle după feţele prismatice (110) sau de macrodomă; de asemenea grupe dinţate (sau în formă de creastă) formate prin repetarea după feţele (110) (fig. 173 *c, d, e*). Se mai găseşte sub formă de mase sferice cu structură radială, cît şi sub formă de mase reniforme, stalactitice, baccilare cruste şi chiar compacte. Pseudomorfoze după pirită, fluorină, calcită, galenă etc. Aspră la pipăit şi casantă. Clivează imperfect după (110); spărtură neregulată. Durit. 6—6,5. Gr. sp. 4,55—4,89. Culoare galben sau verzui. Pulberea, ca şi urma, verzuie închis. La microscop în secţiuni şlefuite apare clar anizotropă. Spectrul razelor X o deosebeşte de pirită. Rea conducătoare de electricitate.

Scanned with OKEN Scanner

Constituţia chimică identică cu a piritei (FeS_2). Conţine 46,6% Fe şi 53,4% S; sub formă de impurităţi mai poate conţine, As, Sb, Tl etc. Se alterează foarte uşor trecînd în sulfat. În tub închis şi deschis, cît şi la suflător, se comportă ca şi pirita, cu care se aseamănă ca proprietăţi.

Apare în filoane hidrotermale, depusă în ultimele faze de mineralizare, la temperaturi joase, din soluţii acide. De aceea se întîlneşte frecvent în druze sub formă de cristale de dimensiuni mici, concrescute sub formă de efloreşcenţe pulverulente pe cristale de cuarţ, calcit, galenă, blendă, tetraedrit

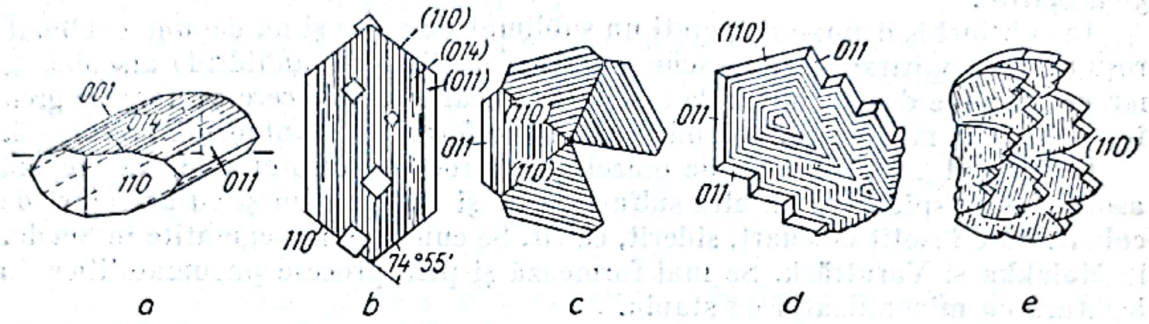


Fig. 173. Marcasită:
a — cristale; *b* — concreşteri de marcasită cu pirită; *c* şi *d* — macle polisintetice; *e* — concreşteri subparalele (sub formă de foi dinţate).

şi alte minerale. Formează concreţiuni granulare cu aspect neregulat, în nisipuri şi argile cărbunoase, pseudomorfoze după resturi organice, sau poate constitui mase cu aspect solzos de culoare neagră fin dispersate în sedimente (melnicovit — forma de gel a disulfurii de fier).

În România se întîlneşte alături de alte sulfuri în zăcămintele de la Baia Sprie, Cavnic, Băiuţ, Rodna, Săcărămb, Deva, Ruda Barza, Zlatna etc., cît şi în formaţiuni sedimentare de ex. la Bucşoaia (Gura Humorului), Pleşi (R. Sărat), Petroşani, Căpeni, Rudăria etc. în diferite varietăţi de cărbuni.

Cu aceleaşi geneze se găseşte în Cehoslovacia lîngă Karlovy Vary şi la Joachimov; în Anglia la Folkestone, Alston Moore şi Tavistock (Cornwall); în U.R.S.S. la Bliavinsk, la Borovici în gresii argiloase cu cărbuni, la Curii Kamensk în concreţiuni; în R.D.G.; în Statele Unite (New York, Massachusetts, Connecticut ş.a.); în Canada lîngă Lacul Superior: în Mexic la Guanajuato.

Marcasita se exploatează în vederea obţinerii SO_2 necesar la fabricarea H_2SO_4.

Löllingit — $FeAs_2$. Ortorombic; D_{2h}^{12} — *Pmnn.*, cu $a_0=2{,}86$, $b_0=5{,}26$, $c_0=5{,}93$ Å; $Z=2$. Relaţia axială $a:b:c=0{,}6689:1:1{,}2331$. Isotip cu marcasitul. Prezintă feţele: (110), (1$\bar{1}$0), (011), (101), (014). Macle după (001). De cele mai multe ori apare compact, sau în mase globulare sau bacilare. Clivează uşor după (001) mai greu după (110). Spărtură neegală. Durit. 5—5,5. Gr. sp. 7,1—7,4. Luciu metalic. Culoare alb de argint sau gri de oţel; pulberea, ca şi urma, gri neagră. Bun conducător de electricitate.

Compoziţia chimică este variabilă. Teoretic conţine 27,25% Fe, 72,75% As. Mai conţine cîteodată S, Co, Sb, Ni, Bi. Poate prezenta şi alte constituţii

Scanned with OKEN Scanner

variabile, între Fe_2As_3 şi Fe_3As_5. Adesea se întîlnesc amestecuri de temperatură înaltă de forma $FeAs_2$ cu $NiAs_2$ şi $CoAs_2$. Este posibil ca la temperaturi înalte să rezulte amestecuri nelimitate între aceşti componenţi. Unele analize chimice pun în evidenţă şi Ag, Au, Bi.

Varietăţilor ce corespund în general formulei As_4Fe_3, cum sînt cele de la Monroe şi Edenville (S.U.A.), li s-a dat numele de *leucopirită*, iar celor ce conţin mult sulf cum sînt cele de la Breitenbrun şi cele de la Geyer (R.D.G.) li s-a dat numele de *geyerit*. O varietate de la Guadalcanal (Spania) se numeşte *glaucopirită*.

În tub închis depune pe pereţi un sublimat de arsen şi nu depune sublimat roşu ca arsenopirita; în tub deschis formează sublimat de anhidridă arsenioasă, iar pe cărbune degajă miros de arsen. În flacăra de reducere se topeşte greu într-o globulă magnetică. Solubil în HNO_3 cu formare de anhidridă arsenioasă.

Löllingitul se formează de obicei prin procese hidrotermale, de regulă asociat cu mispickel şi cu alte sulfuri de Fe şi Cu, precum şi cu arseniuri de cobalt. Este însoţit de cuarţ, siderit, calcit. Se cunoaşte în pegmatite în Suedia la Malakka şi Varuträsk. Se mai formează şi prin procese pneumatolitice în legătură cu mineralizaţia de staniu.

Prin oxidare în zona dealterare se transformă în *scorodit* $Fe'''[AsO_4] \cdot 2H_2O$.

În România a fost semnalat în skarnele de la Oraviţa, şi la Ilba (Baia Mare) unde a fost descrisă şi varietatea *leucopirit*.

Se găseşte de asemenea împreună cu alte minerale în Austria la Lölling lîngă Huttenberg şi la Schladming, în M-ţii Harz la Andreasberg, în Spania la Guadalcanal, în U.R.S.S. la Aguiurminsk (Asia Centrală) la Sohodinsk şi în alte zăcăminte din Caucaz, Ural şi Asia Centrală, în Statele Unite (în Colorado, New York şi în Pensylvania).

Este un mineral important pentru conţinutul său ridicat în As.

Safflorit — $CoAs_2$. Ortorombic (monoclinic); D_{2h}^{12}, cu $a_0=3{,}13$, $b_0=5{,}05$, $c_0=5{,}87$ Å ($\gamma=90°27'$); $Z=2$. Cristale de obicei foarte mici şi cu forme cilindrice triîngemănate după faţa (101). În secţiuni arată forme stelate (mai ales pentru compuşii bogaţi în Co). Maclează după (021). Adesea apare compact sau în agregate radiale. Clivează puţin clar după (010). Sfărîmicios. Durit. 4,5—5,5 (variind cu chimismul). Gr. sp. 6,8—7,3. Luciu metalic puternic. Culoare alb de staniu; devine repede închisă. Urma neagră. Prin sfărîmare (zdrobire) degajă miros de arsen.

Cobaltul poate fi înlocuit parţial prin Fe şi Ni. În secţiuni lustruite prezintă frumoase structuri zonare. Reacţii chimice pirognostice similare cu ale Co. As (respectiv Fe şi Ni).

Se întîlneşte în filoane hidrotermale cu minerale cu cobalt, nichel şi argint.

În România a fost semnalat la Bădeni-Muscel (valea lui Neguleţ) unde s-a dovedit a intra în compoziţia badenitului alături de smaltină, bismut etc. şi de asemenea, la Eibenthal (V. Tisna) în dunit serpentinizat împreună cu galenă, blendă şi magnezit.

Sub formă de cristale frumoase, alături de calcopirită, blendă, calcit etc. se găseşte în R.D.G. la Schneeberg, în R. F. Germania la Nieder-Ramstad, în Canada la Cobalt (Ontario).

Scanned with OKEN Scanner

Rammelsbergit — $NiAs_2$. Ortorombic; D_{2h}^{12}, cu $a_0=3{,}54$, $b_0=4{,}79$, $c_0=5{,}79$ Å; $Z=2$. Forme apropiate de ale mispichelului. Apare în cristale foarte mici fin lamelare după (110) sau după alte fețe. Macle de interpătrundere, fără aspectul stelat întîlnit la safflorit. Adesea sub formă de mase și agregate compacte. Durit. 5,5 Gr. sp. 7,1. Luciu metalic. Culoare alb de staniu, variabilă și după conținutul de fier. Urma neagră. Nichelul este parțial înlocuit prin fier. Izomorf cu $FeAs_2$ și $CoAs_2$. Prezintă reacțiile pirognostice specifice componentelor chimice. Apare în filoane hidrotermale cu cuarț, cloanthit, pirită arseno-pirite (bogate în Co, Ni, Ag) etc.

În România a fost identificat în serpentinitele cromifere din Banat, asociat cu nichelină și cromit (la Ogradena, Tisovița, Plavișevița, Eibenthal).

Tot în filoane, cu minerale de Co, Ni și Ag, apare în R. D. Germană, la Mansfeld, la Nentershausen și Riechelsdorf (alături de nichelină și cloanthit), și la Schneeberg (Saxonia), în Canada la Cobalt și în Maroc la Ait Ahman lîngă Bou Azzer.

Pararammelsbergit. Este o altă varietate a $NiAs_2$ rombică; C_{2v}^5 cu $a_0=11{,}43$ Å, $b_0=5{,}75$ Å, $c_0=5{,}82$ Å, $Z=8$, tot în cristale microscopice. Durit. 5,5 Gr. sp. 7,2. Culoare alb argintie.

Mispichel (Arsenopirită) — **FeAsS.** Ortorombic, cu raportul axial $a:b:c=0{,}6773:1:1{,}1882$ și cu $a_0=6{,}43$, $b_0=5{,}93$, $c_0=5{,}66$ Å; $Z=8$. Față de marcasit, valorile a_0 și b_0 apar dublate, ceea ce se reflectă în raportul axial, în care c apare înjumătățit (0,5941). Rețeaua deformată spre monoclinic. Mai importante sînt formele (110). Pe lîngă aceste fețe pot exista bipiramide mai obtuze. Fețele (104) sînt striate orizontal, ceea ce constituie un caracter de recunoaștere (fig. 174). Macle frecvente apar prin interpătrunderea a trei indivizi după fețele de prismă sau după (011) (fig. 174 *f* și *g*). Cristalele sînt de obicei prisme scurte (fig. 174 *d*) și tabulare (fig. 174 *e*) sau alungite după axa verticală sau orizontală (fig. 174 *d*, *e*), uneori izolate, de regulă în agregate baccilare, globulare sau compacte. Adeseori în pseudomorfoze orientate pe pirită sau stefanit. Clivează bine după (110) și nedistinct după (001); spărtură neregulată. Durit. 5,5—6 Gr. sp. 5,9—6,2. Luciu metalic. Culoare alb de argint sau gri de fier; pulberea, ca și urma, neagră. Lovit cu ciocanul degajă miros de arsen.

Compoziția teoretică: 34,3% Fe, 46% As, 19,7% S. O parte din Fe poate fi înlocuită prin Co (6—9%) și Ni. Poate conține puțin Ag și Au. În rețea se constată uneori înlocuirea Fe cu As.

Varietatea de mispichel cobaltifer (3—9% Co) se numește *danait*. În tub închis depune mai întîi un sublimat roșu, apoi unul galben și în sfîrșit un inel metalic de arsen strălucitor. În tub deschis, degajă miros de SO_2 și depune sublimat alb cristalin de anhidridă arsenioasă. Pe cărbune se topește și lasă o globulă magnetică, care, după ce s-a eliminat arsenul și fierul prin oxidare, dă cu boraxul reacțiile cobaltului. Solubil în HNO_3 cu separație de sulf pulverulent și depozit de As_2O_3 cristalin. Este de origine hidrotermală de temperaturi mai ridicate, constituind adesea mineralul principal al filoanelor și uneori accesoriu.

Scanned with OKEN Scanner

Prin oxidare mispichelul trece în scorodit ($Fe'''[AsO_4]\cdot 2H_2O$), un mineral pământos slab colorat în galben sau verzui cu diferite nuanțe; amestecat cu hidroxizii de fier capătă culoare brună sau cafenie.

În România se întîlnește în granitul cu riebeckit de la Turcoaia; în filoane hidrotermale din regiunea Tulgheș; în depuneri pirometasomatice sau hipotermale la Oravița—Ciclova, Dognecea, Hălmagiu; în filoane hidrotermale aurifere la Ilba, Baia Sprie, Cavnic, Băiuț, Rodna, Zlatna (Almașul Mare),

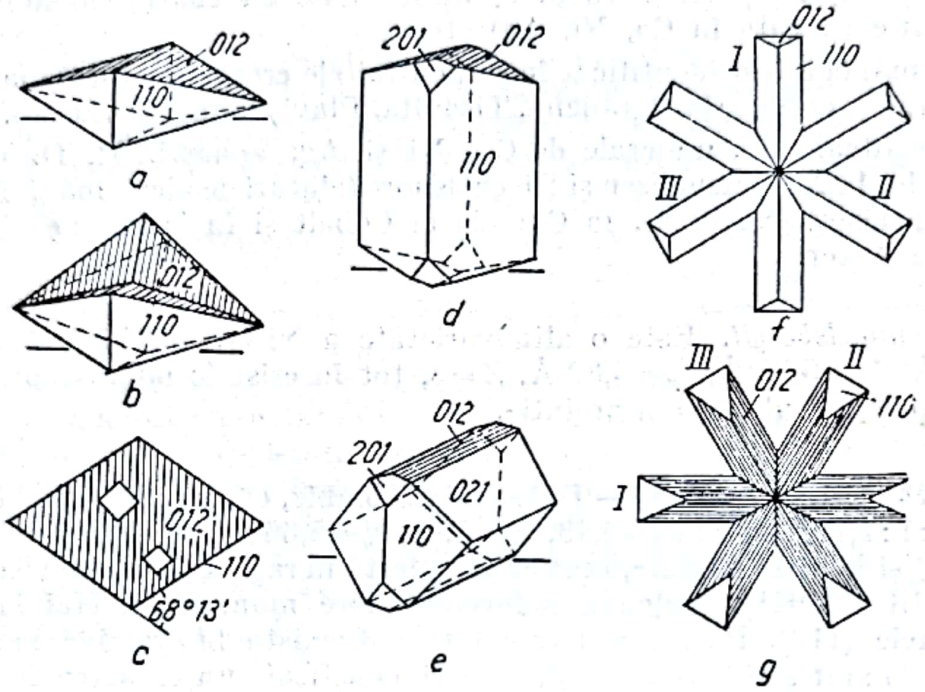


Fig. 174. Cristale de mispickel (arsenopirită):
a — pseudooctaedric; *b* — maclat sub un unghi de 60°; *c* — concrescut cu pirită; *d* — alungit după [001]; *e* — alungit după [100]; *f* și *g* — cristale interpătrunse.

Valea lui Stan etc.; în formațiuni sedimentare la Schela (Gorj) în cărbuni, alături de calcopirită; în formațiuni metamorfice la Baia Borșa, Ciocănești, Crucea, Rășinari, Teliuc, Ghelar etc.

Se găsește, împreună cu alte minerale de argint, nichel și cobalt în R.D.G. la Freiberg și Andreasberg la Munzig, în Silezia, în R. F. Germania la Baden, în Cehoslovacia, în Suedia la Tunaberg, în Norvegia la Skutterud, în Anglia la Devonshire, în Bolivia lîngă Sorata ș.a., în U.R.S.S. la Cocicar și Djetâgarinsk (Urali), la Uci — Imciak ș.a., în Statele Unite (în New Hampshire la Franconi și Jackson; în Maine la Blue Hill; în Connecticut la Chattam, Monroe; la Franklin în New Jersey, în New York, în California), în Canada la Quebec, la Deloro și Marmora (Ontario) etc.

Mispichelul reprezintă materia primă pentru extracția arsenului, folosit în agricultură pentru combaterea paraziților, în vopselărie, tăbăcărie, industria chimică ș.a.

Gudmundit — FeSbS. Monoclinic — pseudorombic; $a : b : c = 0{,}6729 : 1 : 1{,}1868$, cu $a_0 = 6{,}69$, $b_0 = 10{,}06$, $c_0 = 5{,}94$ Å. Cristalele apar alungite după

axa *a*. Maclează după (110). Este foarte asemănător cu mispichelul însă mai moale. Durit. 4. Gr. sp. 6,72. Culoare ceva mai deschisă decît a mispichelului. La microscopul prin reflexie apare pleocroic, alb pînă la brun.

Se găseşte în Suedia la Gudmundstrop, în R. F. Germania la Waldsassen, în Norvegia la Sulitelma, în Turcia la Turhal, în Japonia la Nikko etc.

Glaucodot — **(Co, Fe)AsS**. Ortorombic, cu forme analoage cu ale mispichelului. Feţele obişnuite sînt: (010), (102), (202), (011), (111), (110) (fig. 175).

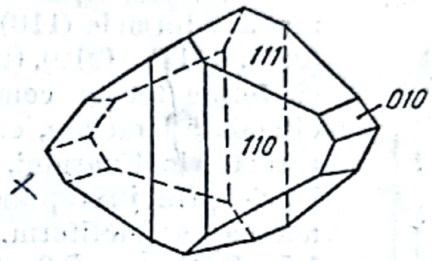


Fig. 175. Cristal de glaucodot.

Prezintă macle după (110) în formă de cruce. Feţele (100) sînt striate vertical iar feţele de (010) striate orizontal. Poate fi şi masiv. Clivează după (100) şi (110). Spărtura neuniformă. Casant. Durit. 5. Gr. sp. 5,90—6,01. Luciu metalic. Culoare alb de staniu.

Compoziţia teoretică: 23,8%Co, 11,3% Fe, 45,5% As, 19,4% S.

În tub închis dă un slab sublimat de As_2O_3; în tub deschis miros de SO_2 şi sublimat de As_2O_3. Pe cărbune se topeşte, răspîndind miros de S şi As, lăsînd în acelaşi timp o globulă puţin magnetică, neagră la suprafaţă şi de culoarea bronzului în interior, cu strălucire metalică, care dă cu boraxul reacţiile Fe şi ale Co.

Cu aceeaşi geneză ca a mispechelului apare mai ales alături de mineralele cobaltifere, cu care adesea este concrescut.

În România a fost semnalat la Lipova, în valea Şoimuşului (în zona marginală a unui filon cu bismut, galenă, calcopirită) şi la Oraviţa.

Se găseşte în Chile (provincia Huasco) şi în Suedia la Håkansboda etc.

Cooperit — **$Pt(As, S)_2$** sau **PtS**. Tetragonal apare în cristale foarte mici şi neregulate; D^9_{4h}, cu $a_0=3{,}48$, $c_0=6{,}11$ Å; $Z=2$. După alţii rombic. Mult timp cooperitul a fost considerat un amestec de 3—4 minerale.

Se cunoaşte în legătură cu zăcămintele de platină din Transvaal. Durit. 5,5. Gr. sp. 9. Culoarea brun-cenuşie de oţel. Luciu metalic.

Wolfachit — probabil **Ni(As, Sb)S**. Apropiat de compoziţia *corynitului* (o varietate de gersdorfit găsită la Olsa în Carintia). Cristale mici, asemănătoare întrutotul cu mispichelul (arsenopirit). Se întîlneşte în snopi columnari şi radial. Durit. 4,5—5. Gr. sp. 6,372. Culoarea argintie deschisă. Se întîlneşte în R. F. Germania la Wolfach.

Melonit — **$NiTe_2$**. Izotip cu $Mg(OH)_2$ sau cu NiAs, dar cu deficit de Ni. Apare în cristale hexagonale microscopice cu forme tabulare ($a_0=3{,}84$, $c_0=$

Scanned with OKEN Scanner

=5,26 Å; $Z=1$) sau sub formă de mase compacte. Clivează foarte bine după (0001). Durit. 1—1,5. Gr. sp. 7,72. Luciu metalic. Culoare alb argintiu cu reflexe roşietice. Urma cenuşie închis. Conţine 76—81% Te.

Se găseşte, împreună cu alte minerale de telur în California, în minele Melones şi Stanislaus, în Colorado la Magnolia, în Australia la Kalgoorlie, în Canada la Robb Montbray.

Silvanit (telur grafic) — **$AuAgTe_4$**, Monoclinic; C_{2h}^4, cu $a_0=8{,}96$, $b_0=4{,}49$, $c_0=14{,}62$ Å, $\beta=145°26'$, $Z=2$. Raportul axial $a:b:c=1{,}6339:1:1{,}1265$. Prezintă mai ales formele (110), (101), (011), (120), (001), (100), (010), (021), (111), (210), (fig. 176). Cristalele sînt de obicei mici cu forme foarte complicate, scurte şi striate longitudinal, cîteodată lamelare, cu lamelele dispuse în aşa fel încît imită caracterele tiparului, de unde şi numele de telur grafic. Macle prin juxtapunere sau prin pătrundere după (101), adesea scheletiform. Clivează uşor după (010). Durit. 1,5—2. Gr. sp. 7,9—8,3. Cîteodată este pseudomorf după aurul nativ. Luciul metalic. Culoare gri de fier, alb de staniu, alb de argint, sau alb gălbui. Urma cenuşie.

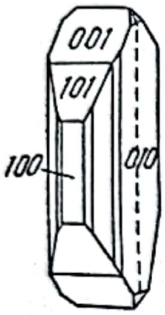


Fig. 176. Cristal de silvanit.

Compoziţia chimică teoretică: 62,1% Te, 24,5% Au, 13,4% Ag. Mai poate conţine sub formă de impurităţi Pb, Sb, Cu, Fe, SiO_2 etc.

În tub deschis dă sublimat alb de TeO_2. Pe cărbune se topeşte lăsînd o aureolă albă şi o globulă gri închisă care, după o mai îndelungată încălzire şi cu adăugarea unei mici cantităţi de Na_2CO_3, dă o globulă strălucitoare alb gălbuie de aur cu argint. Colorează flacăra în albastru-verzui (Te). Se dizolvă în apa regală cu depozit de AgCl, iar în HNO_3 lasă un reziduu de Au.

În filoane aurifere şi argentifere, alături de blendă, tetraedrit pirită, cuarţ, calcedonie, calcit, fluorină etc.

În România se întîlneşte la Săcărîmb (cu aspect grafic şi sub formă de concreşteri mirmekitice cu hessit), apoi la Băiţa (Baia Mare), Caraci, Bucium, Baia de Arieş (cristale frumoase, mărginite de numeroase feţe), în cristale mai mult tabulare.

Se mai găseşte împreună cu aur, în S.U.A. (Carolina, California, Colorado).

Calaverit — **$AuTe_2$**. Monoclinic; C_{2h}^3, însă cu β egal aproape cu 90°; $a_0=7{,}19$, $b_0=4{,}41$, $c_0=5{,}08$ Å; $Z=2$. Feţele de cristal rare şi greu de determinat valorile indicilor. Adesea compact, cu spărtura concoidală şi fără clivaj. Durit. 2,5. Gr. sp. 9,3. Culoare alb gălbuie. Urma auriu cenuşie.

Conţine Au pînă la 44% şi adesea argint (pînă la 4%). Colorează flacăra în verde albăstrui şi degajă vapori albicioşi. Pe cărbune lasă o globulă de aur. În tub închis depune un sublimat negru de telur.

În România se întîlneşte în filoane metalifere de la Săcărămb şi de la Stănija, asociat cu pirită, blendă, galenă, tetraedrit, cuarţ.

Se mai întîlneşte în S.U.A. în minele Stanislaus din California şi în Colorado, în Australia şi în Canada.

Scanned with OKEN Scanner

Krennerit — (Au, Ag)Te_2. Asemănător cu calaveritul. Ortorombic. C_{2v}^4; a_0= =16,54, b_0=8,82, c_0=4,46 Å; Z=8. Mici cristale aciculare, adesea compact. Clivează paralel cu faţa (010). Durit. 2—3. Gr. sp. 8,62. Luciu metalic. Culoare alb argintiu pînă la gălbui de aur. Pirognostic se comportă ca şi silvanitul.

Se găseşte mai totdeauna asociat cu silvanit în filoane care mai conţin pirită, tetraedrit, calcopirită, cuarţ, calcit mai rar săcărâmbit.

Se întîlneşte în România la Săcărîmb în filoanele din Cîmpul Longin (Cu 34,77% Au, 5,87% Ag, şi 58,60%Te) şi la Faţa Băii-Zlatna; apoi în S.U.A. (la Cripple Creek — în Colorado) şi în vestul Australiei.

Muthmannit — (Ag, Au)Te. Cristale tabulare alungite după o direcţie cristalografică. Clivaj paralel cu această direcţie. Durit. 2,5. Culoare strălucitoare galben de alamă, iar în spărtură proaspătă verzui deschis.

Întîlnit în România la Săcărîmb în filoane hidrotermale. Analiza chimică de aici pune în evidenţă: 22,90% Au, 26,3% Ag, 46,44% Te, 2,58% Pb.

Empressit (v. Stützit) — $Ag_{5x}Te_3$(?). Hexagonal, cu a_0=13,49; c_0=8,48; Z=7; varietate găsită în minele Josephine din Colorado. Se caracterizează prin lipsa Au din compoziţia sa. Nu prezintă clivaj. Masiv. Durit. 3—3,5. Gr. sp. 7,5. Culoare pal bronzie, puternic luciu metalic.

În România a fost semnalat în minereuri polimetalice şi auro-argentifere la Băiţa-Bihor şi la Săcărămb (conţinînd 77,5% Ag şi 22,5% Te) şi la Zlatna.

Săcărîmbit (Nagyagit) — $Au(Pb,Sb,Fe)_8(Te,S)_{11}$ sau **$Pb_5Au(Te,Sb)_4S_{5-8}$** Monoclinic, pseudotetragonal, cu a_0=12,5, c_0=30,30 Å; Z=19. După alţii ar fi ortorombic, prezentînd feţele: (100), (101), (301), (501), (210), (610), (111), (211). Cristale fin tabulare după (100); se găseşte şi în mase compacte sau agregate lamelare. Clivează uşor după (010). Foios. Flexibil în lamele subţiri; de obicei casant (moale). Durit. 1—1,5. Gr. sp. 6,85—7,5. Luciu metalic. Culoare gri de plumb închis. Urma negricioasă.

Nu i se poate da o singură formulă, deoarece compoziţia lui este variabilă. I se atribuie uneori şi formula $AuPb_7S_3(Te, Sb)_5$ alteori formula $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$. De altfel şi analizele chimice efectuate pe eşantioane de la Săcărîmb indică procente foarte variabile pentru Te, S, Sb, Au, Ag (de exemplu pentru Au 7,21—9,47%; Te 15,55—29,88% etc.).

Cristalele nu apar omogene, ci par să fie constituite din două substanţe optic aproape identice, care stau în raporturi stochiometrice provocate de un metasomatism. Cu efecte de înlocuire a unor atomi de Te prin atomi de Sb.

În tub deschis dă un sublimat gri de antimoniat şi telurat sau chiar sulfat de plumb; mai sus pe tub, sublimatul este compus numai din oxid antimonic amestecat cu anhidridă teluroasă, care prin încălzire se topeşte şi se aglomerează în mici globule. Pe cărbune formează două aureole: una albă şi volatilă constînd dintr-un amestec de antimoniat, telurat şi sulfat de plumb, şi alta galbenă mai puţin volatilă de oxid de plumb. În flacăra de oxidare, încălzit mai mult timp, lasă în cele din urmă o globulă de aur. Solubil în HNO_3 cu reziduu de aur şi în apă regală cu depozit de $PbCl_3$ şi S. Încălzit cu H_2SO_4

Scanned with OKEN Scanner

concentrat formează o soluție tulbure brună, căreia dacă i se adaugă apă devine roșie și apoi depune un precipitat negru.

Se găsește în filoane hidrotermale, alături de blendă, galenă, altait, bournonit, tetraedrit, rodocrozit, ankerit, cuarț, aur nativ.

Se găsește în România la Săcărîmb, Caraci, Baia de Arieș, Zlatna. Se cunoaște de asemenea în S.U.A. (Colorado) și în Noua Zeelandă.

Kermesit (Pirostibit) — Sb_2S_2O. Monoclinic (ortorombic) (după unii chiar triclinic). Se prezintă sub formă de cristale aciculare, cu $a_0=10,97$, $b_0=8,19$, $c_0=10,36$ Å; $\beta=101°45'$; $Z=8$. Clivează perfect după (100). Forme cristaline apar slab dezvoltate. De obicei se întîlnește în agregate radiare (snopi) sau sub formă de pojghițe. Durit. 1—1,5. Gr. sp. 4,5—4,7. Culoare roșu vișiniu spre violet. Luciu adamantin, cîteodată transparent (n de obicei $>2,7$). Formează pseudomorfoze după stibină. Pirognostic prezintă reacțiile caracteristice Sb și S.

Mineral secundar format ca produs de oxidare alături de valentinit și senarmontit în zonele de alterare a zăcămintelor care conțin stibiu nativ, stibină etc.

În România a fost semnalat sub denumirile de *pirostibit* sau *pirantimonit* la Baia Sprie, Cavnic, Băiuț și la Săvădisla (Turda) în pseudomorfoze după antimonit, alături de alte sulfuri.

Se găsește în Cehoslovacia la NV de Bratislava și la Přibram, în R. D. Germană la Bräundsdorf lîngă Freiberg, în Italia la Pereta, în Algeria la Djebel Haminat.

Voltzit (Voltzin) — Zn_5S_4O sau $4ZnS \cdot ZnO$. Unii cercetători, numind-ul *voltzin*, îi atribuie formula Zn_6AsS_5. Se întîlnește formînd mici globule de culoare roșie sau galbenă, sau cu aceleași culori sub formă de cruste. Durit. 4—4,5. Gr. sp. 3,66—3,80.

Apare, ca și kermesitul, ca produs de oxidare în zona de alterare a mineralelor de zinc. Diagrama roentgenografică este asemănătoare cu a blendei, însă cu $n_0=2,06$.

În România a fost semnalat în filoanele polimetalice de la Baia Sprie. Se găsește de asemenea în Franța la Pontgibaud, în Cehoslovacia la Eliaszeche, în Tunisia la Djebel Reças.

7.3. Sulfosăruri

Eichbergit — $(Cu, Fe)_2S \cdot 3(Bi, Sb)_2S_3$. Culoare gri de fier. Durit. 6. Gr. sp. 5,36. Se cunoaște într-o singură specie la Eichberg și Semmering în Austria.

Vrbait — $TlAs_2SbS_5$ Ortorombic-D_{2h}^{18}, cu $a_0=13,38$, $b_0=23,37$, $c_0=11,25$ Å. Durit.=3,5. Gr. sp.=5,3. Culoare gri-negricioasă. În fragmente cristaline mici și subțiri apare într-o culoare roșie intensă. Se întîlnește alături de realgar

și auripigment în Grecia la Allchar și în minele Rambler din S.U.A. (Wyoming).

Livingstonit — $HgS \cdot 2Sb_2S_3$ sau $HgSb_4S_8$. Monoclinic: C_{2h}^6; $a_0=30,25$, $b_0=4,00$, $c_0=21,48$ Å; $\beta=104°12'$, $Z=8$. Se întîlnește și în mase compacte. Clivează după (010), (100). În foi subțiri apare roșu prin transparență. Urma roșie $n>3$. Optic (+). Durit. 2. Gr. sp. 4,9. Se găsește în Mexic la Huitzuco și Guadalcazar (unde se extrage ca minereu de mercur), și în Bolivia la Potosi.

Histrixit Sulfosare complexă de forma $5CuFeS_2 \cdot 2Sb_2S_3 \cdot 7Bi_2S_3 \cdot$ Ortorombic. Se întîlnește în grupe radiale de cristale prismatice. Durit. 2. Culoarea și urma gri deschise. Se găsește în insula Tasmania la Ringville.

Chiviatit — $PbS \cdot 2Bi_2S_3$ sau $2PSb \cdot 3Bi_2S_3$. Masiv, foios. Culoarea gri de plumb. S-a întîlnit în Chiviato în Peru. Studiile microscopice făcute pe materialul provenit de aici pun în evidență faptul că ar fi o mixtură între bismutină și variate minerale de cupru.

Gladit — $2PbS \cdot Cu_2S \cdot 5Bi_2S_3$ sau $PbCuBi_5S_9$. Se prezintă în cristale prismatice cu clivaj bun după (010) și imperfect după (100). Culoare gri de plumb pînă la alb de staniu. Urma închisă. Durit. 2—3. Gr. sp. 6,96. Similar cu *lindstrőnitul*-$PbCuBi_3S_6$. Ambele minerale au fost întîlnite în Suedia la Gladhammar în filoane de cuarț. Avînd practic aceleași proprietăți, se consideră a fi componenții unei serii de cristale mixte.

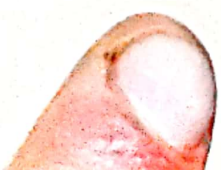
Rezbanit — $Cu_2S \cdot 3PbS \cdot 5Bi_2S_3$ sau $Cu_3Pb_3Bi_{10}S_{19,5}$. Ortorombic cu $a_0=11,32$, $b_0=11,66$, $c_0=4,01$ Å; $Z=2$. Prezintă forme aciculare și prismatice striate. Se întîlnește și granular, masiv. Clivează după (010). Spărtură concoidală, sfărîmicios. Culoare cenușie plumburie. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,2—7.

În România se întîlnește la Băița Bihor și la Ocna de Fier cu cosalit. Se mai întîlnește în U.R.S.S. la Berezovsk, în Suedia la Gladhammar, în Idaho la minele St. Louis.

Trechmannit — $AgAsS_2$ sau $Ag_2S \cdot As_2S_3$. Romboedric C_{3i}, în cristale foarte mici prismatice dar cu multe fețe. Clivează bine după $(10\bar{1}1)$. Sfărîmicios. Luciu adamantin. Culoare și urmă stacojie. Uniax. optic (—) $n_{oLi}=2,6$. Prin încălzire devine biax cu birefringență mare. Durit. 1,5—2. Se întîlnește în Elveția la Binnental. *α-trechmannitul* este o varietate cu unele proprietăți fizice diferite.

Platinit — $PbS \cdot Bi_2Se_3 (Pb_4Bi_7Se_7S_4)$. Romboedric (hexagonal), cu $a_0=8,49$, $c_0=20,80$ Å. Structură stratificată. Clivează bine după bază (0001) și după $(10\bar{1}1)$ (romboedric). Durit. 2—3. Gr. sp. 7,98. Culoare identică cu a grafitului. Se întîlnește sub formă de lamele în cuarț în Suedia la Falun.

Zinckenit — $PbSb_2S_4$ sau $PbS \cdot Sb_2S_3$. Ortorombic, pseudo-hexagonal, C_{6h}^2; cu $a_0=44,14$, $c_0=8,62$ Å; $Z=80$. Prezintă fețele: (110) (014) (011) (012).



Scanned with OKEN Scanner

Cristalele, adesea lamelare, pot prezenta macle după (110), ca la aragonit, ceea ce le dă aspect hexagonal; feţele laterale striate longitudinal. Cristalele pot fi reunite în druze, în snopi sau în agregate baccilare. Clivaj nedistinct, spărtură neregulată. Durit. 3—3,5. Gr. sp. 5,30—5,35. Luciu metalic. Culoare gri închis de oţel sau gri albăstrui; pulberea gri, iar cînd este foarte fin pisată apare roşu închis.

În tub închis decrepită, se topeşte uşor şi dă un slab sublimat de S şi sulfură de Sb. În tub deschis degajă miros de SO_2 şi depune sublimat alb de oxid de antimoniu; varietăţile arsenicale dau miros de As şi sublimat cristalin. Pe cărbune încălzit mult sublimă complet lăsînd o aureolă albă şi apoi galbenă; cu Na_2CO_3 dă o globulă de Pb în flacăra de reducere. Solubil în HCl fierbinte, cu dezvoltare de H_2S şi cu depozit de $PbCl_3$.

Se găseşte în filoane hidrotermale, asociat cu alte sulfo-săruri (ex. fűlőppitul-$Pb_3Sb_8S_{15}$) sau cu sulfuri în gangă de cuarţ.

În România se întîlneşte la Dealul Crucii (Baia Mare) foarte rar, în fibre dispuse radiar alături de fűlőppit, blendă şi cuarţ, apoi la Baia Sprie.

Se găseşte în zăcămintele de antimoniu din M-ţii Harz la Wolfsberg (sub formă de grupe de cristale), în R. F. Germania la Kinzig (în Baden), în Franţa la Puy-de-Dome; în Tasmania; în S.U.A. (Arkansas şi Nevada); în Bolivia la Oruro (descris sub numele de *keeleyit*).

Andorit — $2PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$ sau $Pb_2Ag_2Sb_6S_{12}$. Ortorombic, prezentînd des feţele: (100), ($1\bar{1}0$), (120), (101); D_{2h}^5, cu $a_0=12{,}98$, $b_0=19{,}15$; $c_0=12\times4{,}26$ Å; $Z=6$. Cristale prismatice cu numeroase feţe puternic striate. Nu prezintă clivaj. Spărtură concoidală; excepţional de sfărîmicios. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,2. Culoarea gri-cenuşie închisă. Urma neagră. Apare în filoane subvulcanice de tipul celor arginto-stanifere mai ales în Bolivia la Oruro şi Potosi.

În România a fost întîlnit în druze cu plumosit şi cuarţ, apoi pe blendă şi tetraedrit în legătură cu procesele hidrotermale la Baia Sprie (cu Ag 10—11%) şi Dealul Crucii (cu Ag 9,81%).

Se mai cunoaşte, cu aceeaşi geneză în Nevada la Morey. *Webneritul* şi *Sundtitul* sînt varietăţi cu aceeaşi componenţă.

Lindstrőmit — $2PbS \cdot Cu_2S \cdot 3Bi_2S_3$ sau $PbCuBi_3S_6$. Ortorombic, în cristale prismatice striate vertical. Clivaj bun paralel cu faţa (100), (010) şi (110). Culoarea gri de plumb. Durit. 3—3,5. Gr. sp. 7,01.

Hutchinsonit — $PbS(Tl, Ag)_2S \cdot 2As_2S_3$. Ortorombic; D_{2h}^{15}, cu $a_0=10{,}80$, $b_0=35{,}35$, $c_0=8{,}16$ Å; $Z=4$. Se întîlneşte în prisme foarte scurte cu multe feţe şi striate vertical. Clivează bine după (100). Durit. 1,5. Gr. sp. 4,6. Transparent. Luciu metalic adamantin. Culoarea şi urma roşie de vişină. Birefringenţa ridicată. $n_{(x)}=3{,}078$; $n_{(y)}=3{,}176$, $n_{(z)}=3{,}188$. Optic (—). Se întîlneşte la Binnental în Elveţia şi în R. F. Germania la Wiesloch (adesea în pseudomorfoze).

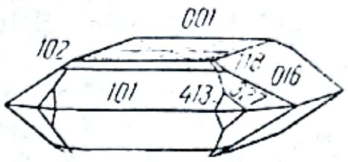
Chalcostibit (Wolfsbergit) — $CuSbS_2$ sau $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$. Ortorombic D_{2h}^{16}; $a_0=6{,}02$, $b_0=3{,}79$, $c_0=14{,}49$ Å; $Z=4$. Prezintă mai ales feţele: (110), (001)

Scanned with OKEN Scanner

și cîteodată (413), (327), (118), (601) (fig. 177). Este izotip cu emplectitul. Cristale tabulare după fața (001) sau prismatice după (010); Macle după (012). Poate fi și compact sau în agregate granulare. Clivează ușor după (001), mai greu după (110). Spărtura concoidală, pînă la plană; casant. Durit. 3,4. Gr. sp. 4,75—5. Luciu metalic, culoare gri de plumb sau gri de fier; pulberea neagră.

În tub închis decrepită, se topește ușor și dă un sublimat de sulfură de antimoniu, care prin răcire devine roșu. În tub deschis degajă miros de SO_2

Fig. 177. Cristal de chalcostibit.



și depune sublimat alb de oxid de antimoniu. Pe cărbune lasă o globulă și dă un fum alb din care se depune o aureolă albă. Cu carbonatul de sodiu dă o globulă metalică de cupru. Solubil în HNO_3 cu depozit de S și oxid de antimoniu.

Se întîlnește în filoane hidrotermale, în care apare și stibina, așa cum este cazul la Wolfsberg în M-ții Harz, în mai multe locuri din Spania și In Bolivia la Oruro. Frumoase cristale au fost semnalate în Maroc la Rar-el-Auz.

Guejaritul, aflat în Spania, este o varietate a Wolfsbergitului.

Emplectit — $Cu_2S \cdot Bi_2S_3$ sau $CuBiS_2$. Ortorombic, D_{2h}^{16}, ca și chalkostibitul. Se întîlnește în prisme ortorombice cu fețele striate după axa *c*, de obicei alungite. Clivează perfect după (001). Adesea în mase compacte. Spărtură neregulată. Durit. 2. Gr. sp. 6,38. Culoarea alb de staniu către gri de oțel cu irizații verzui-gălbui. Urma neagră. Se topește ușor pe cărbune. Mineral rar format în procese metasomatice de contact, așa cum se întîlnește în țara noastră în skarnele de la Băița Bihor, asociat cu wollastonit, bismutină și galenobismutină.

A fost semnalat în filoane hidrotermale la Cavnic și la Valea Morii (Ruda-Barza) inclus în galenă. Analiza chimică a unor probe de la Băița Bihorului au arătat: 16,84% Cu, 16,81% S, 63,20% Bi, 0,16% Te, 0,20% Ag, 1,14% Pb, 0,11% Fe.

Se mai găsește în Cehoslovacia, în R. D. Germană, în Peru la Cerro de Pasco și în Chile la Copiapo.

Cuprobismutit, descris ca emplectit argentifer de forma $3Cu_2S \cdot 4Bi_2S_3$ sau $Cu_6Bi_8S_{15}$ este polimorf cu emplectitul propriu-zis; C_{2h}, $a_0=17{,}65$, $b_0=3{,}93$, $c_0=15{,}24$ Å; $\beta=100°5'$. S-a întîlnit sub formă aciculară în Colorado la Hall Valley.

Miargirit — SbS_2Ag sau $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$. Monoclinic, C_{2h}^6; cu $a_0=13{,}20$, $b_0=4{,}40$, $c_0=12{,}86$ Å; $\beta=98°37'$; $Z=8$. Prezintă de obicei fețele: (001), (100), (110), (101), (210), $(\bar{3}34)$, $(\bar{2}31)$, $(\bar{2}32)$, (201). Cristalele sînt striate paralel cu diagonala mare, direcțiile fiind vizibile pe fața (100). Cristalele, cu numeroase fețe, sînt sau izolate sau reunite în grupe; poate fi și compact. Clivează ne-

regulat. Spărtura concoidală; casant. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 5,1—5,3. Luciu adamantin sau metalic. Culoare gri de plumb, gri albastru de oţel; pulberea roşie de cireş. Birefrigenţă puternică. Optic (+).

Conţine 41,2% Sb, 21,8% S, 36,9% Ag. O parte din Ag poate fi înlocuită de Cu şi Fe.

În tub închis decrepită, se topeşte şi dă un sublimat de oxi-sulfură de antimoniu. În tub deschis dă miros de SO_2, sublimat alb. Pe cărbune se topeşte uşor cu miros de sulf şi aureolă de antimoniu, lăsînd un reziduu cenuşiu, care prin calcinare mai îndelungată dă globulă de argint. Cu sare de fosfor globula prezintă şi reacţiile cuprului. Solubil în HNO_3 cu depozit de sulf şi oxid de antimoniu.

Se formează în legătură cu procese hidrotermale.

În România se găseşte în unele filoane hidrotermale din reg. Baia Mare (la Ilba, Dealul Crucii, Baia Sprie), în asociaţie cu pirită, pirargirit, plumosit, freieslebenit, blendă etc., cu gangă de cuarţ sau calcit. Sub numele de *kenngottit* a fost descrisă o varietate de la Baia Sprie bogată în plumb, dar cu forme prismatice scurte (100), (511) chiar (843) etc.

Se găseşte în R. D. Germană la Bräunsdorf, în Cehoslovacia la Přibram, în R. F. Germania la Clausthal, în Spania la Hiendelaencina, în Mexic la Zacatecas şi San Luis de Potosi, în Chile, în Bolivia, în California (distr. Randsburg) şi în Idaho (distr. Flint şi Silver City), în Chile etc.

Smithit — $Ag_2S \cdot As_2S_3$ sau $AgAsS_2$. Cristale monoclinice cu numeroase feţe, cu aspect de piramide hexagonale foarte turtite. Clivează bine după (100); $Z \wedge c = +4° — 6°$. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 4,9. Casant. Luciu puternic adamantin, transparent; $n_\beta = 3{,}27$(!). Culoare roşu stacojie trecînd, la lumină, în roşu portocaliu. Apare extrem de rar în dolomite în Elveţia la Binnental şi Vallais. Se poate sintetiza.

Sartorit (Skleroclaz) — $PbS \cdot As_2S_3$ sau $PbAs_2S_4$. Cristale aciculare monoclinice, striate, cu $\beta = 102°12'$. Structura îl prezintă pseudo-ortorombic, monoclinic, cu $\beta = 90°$, $a_0 = 59$, $b_0 = 7{,}81$, $c_0 = 83{,}46$ Å; $Z = 240$(!). Prezintă multe plane de alunecare. Se poate prezenta şi în cristale mai mari tabulare după (010) fără clivaj distinct. Extrem de sfărîmicios, chiar la încălzire în mînă. Durit. 3. Gr. sp. 5,01. Culoare cenuşie de plumb, deschisă. Urma roşu închis.

Se întîlneşte asociat cu sulfoarseniuri în Elveţia la Binnental şi Vallais. Se cunoaşte şi o varietate triclinică numită *α-sartorit*.

Lorandit — $Tl_2S \cdot As_2S_3$ sau $TlAsS_2$. Monoclinic; C_{2h}; cu $a_0 = 12{,}27$, $b_0 = 11{,}33$, $c_0 = 6{,}11$ Å; $\beta = 104°12'$; $Z = 8$. Apare adesea în cristale tabulare după (100) dar şi prismatic. Uneori cristalele apar încovoiate după (010). Clivaj perfect după (100) şi după (201), bun după (001). Durit. 2. Gr. sp. 5,53. Luciu metalic adamantin. Cristale transparente. Culoare roşu carmin prin transparenţă. Refringenţă foarte mare. Pe feţe se pot observa adesea mici cristale de realgar.

Se întîlneşte în Grecia la Allchar şi în S.U.A. în minele Rambler din Wyoming.

Scanned with OKEN Scanner

Mattildit — $Ag_2S \cdot Bi_2S_3$ sau $AgBiS_2$ (după unii autori=*schapbachit*. La temperatura obişnuită este ortorombic, cu $a_0=3{,}945$, $b_0=4{,}08$, $c_0=5{,}70$ Å. Peste 210° cubic, cu $a_0=5{,}65$ Å şi reţeaua similară cu a NaCl. În concreştere intimă cu galena cu care la temperaturi ridicate formează cristale mixte. Identitatea structurală dintre α-$AgBiS_2$ şi galenă explică şi conţinutul în Ag şi Bi al multor cristale de galenă. Microscopic arată o structură de transformare pseudocubică. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,9—7,2. Culoare gri negricioasă de fier. Urmă cenuşie.

Întîlnit în unele filoane hidrotermale polimetalice din România, la Aluniş-Ilba (Baia Mare), la Baia Borşa, unde se găseşte asociat cu galenă în calcopirită.

Se cunoaşte în Peru la Mina Matilda lîngă Morococka, în minele Friedrich-Christian în Schapbachtal (Pădurea Neagră); în Japonia în mina Kamioka, precum şi în alte părţi, unde mai poartă şi numele de *schapbachit* cînd conţine plumb ($PbAg_2S_2 \cdot Bi_2S_5$).

Aramayoit — $Ag_2S \cdot (Sb,Bi)_2S_3$ sau $Ag(Sb,Bi)S_2$. Triclinic (însă în reţea pseudocubică; după alţii pseudotetragonal); $a_0=7{,}78$, $b_0=8{,}81$, $c_0=8{,}36$ Å; $\alpha=100°22'$; $\beta=90°$, $\gamma=103°54'$. Clivează perfect cu unghiuri de clivaj de 90 sau de 45°. Se prezintă în mase foioase puţin curbate. Durit. 2,5. Gr. sp. 5,62. Se aseamănă cu galena, însă are culoare negru de fier şi cu urma brun roşcată. Se întîlneşte foarte rar; asociat cu pirită şi tetraedrit s-a găsit în Bolivia la Animas şi în Peru la Cerro de Pasco.

Galenobismutit — $PbS \cdot Bi_2S_3$ sau $PbBi_2S_4$. Ortorombic, D_{2h}^{16}; cu $a_0=11{,}75$, $b_0=14{,}50$, $c_0=4{,}08$ Å. Se întîlneşte adesea în mase radiare foarte compacte sau în cristale tabulare cu multe feţe, ca un produs recent fumarolian. Clivează bine după (110) în feţe puţin curbate. Cristalele mai pot fi şi torsionate. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 7,1. Luciu metalic albicios. Cînd este proaspăt nu prezintă nuanţa gălbuie a sulfurii de bismut. Opac.

În România se întîlneşte la Baia Borşa cu pirită şi calcopirită; la Lipova cu glaucodot, cobaltină şi alte minerale; la Băiţa Bihor şi Hondol cu pirotină şi enargit.

A fost întîlnit în Suedia la Wermland şi Gladhammar, în S.U.A. (Montana) şi în Columbia, ca produs rezultat din procese hidrotermale de temperatură înaltă, local şi ca produs fumarolian. O varietate din Suedia de la Falun, constituită din cosalit şi guanajuatit, a fost numită *weibullit*, o altă varietate *alaskait* (din Alaska) este argentiferă.

Berthierit — Sb_2S_4Fe sau $Sb_2S_3 \cdot FeS$. Orotrombic; D_{2h}^{16}, cu $a_0=11{,}44$, $b_0=14{,}12$, $c_0=3{,}76$ Å; $Z=4$. În structura sa pot fi observate o serie de canale paralele cu axa b, în care se pot ascunde şi alte elemente. Se găseşte în agregate fibroase sau bacilare, sau în mase compacte. Durit. 2—3. Gr. sp. 4—4,6. Luciu metalic. Culoare gri de fier închis, spre galben sau roşietic. Urma gri brună. Conţine 56,6% Sb, 30,2% S, 13,2% Fe.

În tub închis se topeşte şi dă un sublimat de S; la o încălzire mai energică dă sublimat negru de oxisulfură de antimoniu, care prin răcire devine roşu brun. În tub deschis se comportă ca stibina. Pe cărbune degajă miros sulfuros

Scanned with OKEN Scanner

şi vapori de Sb, care se depun sub forma unui sublimat alb; cînd tot Sb a fost îndepărtat, rămîne o masă neagră magnetică, care cu fondanţii dă reacţiile fierului. Varietăţile care conţin Mn dau cu carbonatul de sodiu o masă verde. Solubil în HCl cu dezvoltare de H_2S.

Apare în legătură cu procese hidrotermale, fiind totuşi rar în filoane metalifere.

În România se găseşte în reg. Baia Mare (la Dealul Crucii, Herja, Baia Sprie), la Roşia Montană (agregate cu strucutră concentrică) în legătură cu plumozit sau cu tetraedrit, pirită pirotină, calcopirită.

În aceleaşi condiţii se găseşte în Franţa la Chazelles (chazellit), Martouret (martourit) şi Anglar (anglarit), în R. D. Germană la Bräunsdorf, în Anglia (Cornwall), în Ungaria la Arany Idka, în California, etc.

Fülöppit — $Pb_3Sb_8S_{15}$ sau $3PbS.\ 4Sb_2S_3$. Monoclinic. Se prezintă în cristale scurte de obicei prismatice (cu aspect romboedric). Culoare gri negricioasă, cu urmă gri roşcată. Sfărîmicios. Durit.>2. Gr. sp. 5,23. A fost găsit în România în filoane hidrotermale de la Dealul Crucii (Baia Mare), cu: 49,40% Sb, 28,29% Pb, 24,10% S şi 0,19% SiO_2.

Plagionit — $Pb_5Sb_8S_{17}$ sau $5PbS \cdot 4Sb_2S_3$. Monoclinic, cu $a_0=13{,}4$, $b_0=11{,}9$, $c_0=19{,}77$ Å; $\beta=107°13'$. Prezintă mai ales feţele (001), (010), $(\bar{1}11)$, (111), (221). Cristalele au multe feţe, sînt scurte şi tabulare sau prismatice; feţele sînt luciate şi striate, paralel cu muchia (110)/(—001). Adesea sînt grupate în druze. Se prezintă în mase compacte globulare sau în agregate granulare. Clivează uşor după (112). Casant; spărtura neregulată sau concoidală. Durit. 2,5. Gr. sp. 5,4—5,6. Luciu metalic. Culoare cenuşiu de plumb sau negru de fier, pulberea, ca şi urma, gri negricioasă.

Compoziţia teoretică: 37,8% Sb, 21,5% S, 40,7% Pb.

Plagionitul şi alte două minerale *heteromorfitul*-$Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$ şi *semseyitul*-$Pb_9Sb_8S_{21}$ sînt termenii unei serii monoclinice de sulfosăruri de plumb, a căror compoziţie variază de la primul la ultimul termen. De observat că în această serie axa verticală a cristalelor creşte în lungime odată cu creşterea conţinutului de plumb. Pirognostic toată seria se comportă ca şi zinckenitul.

Plagionitul se găseşte în Harz la Wolsfsberg şi în Bavaria la Goldkronach, în Westfalia la Arnsberg, în Bolivia la Oruro.

Liveingit — $Pb_5As_8S_{17}$ sau $5PbS \cdot 4As_2S_3$. Monoclinic, pseudorombic. Macle după (100). Gr. sp. 5,3. Întîlnit în Elveţia la Binnental cu aspectul sartoritului însă cu clivaj mai bun. Culoare cenuşie de plumb.

Bismutoplagionit — $5PbS \cdot 4Bi_2S_3$. Găsit în S.U.A. aproape de Woches (Montana). Este un mineral cristalizat acicular (probabil rombic), Durit. 2,8, Gr. sp. 5,35. Culoare slab albăstruie spre gri de plumb.

Baumhauerit — $Pb_3As_4S_9$ sau $4PbS \cdot 3As_2S_3$. Monoclinic. $\beta=97°25'$. Se prezintă în cristale cu foarte multe feţe, dintre care predomină (100). Este asemănător cu dufrénoysitul, jordanitul şi rathitul (v. mai departe), de care

se deosebește prin construcția celulară și prin rotunjirea fețelor laterale. Maclează adesea după (100). Clivează perfect după (100). Durit. 3. Gr. sp. 5,3. Luciu metalic puternic. Culoare plumburie pînă la cenușiu de oțel. Urma brună șocolatie. Se întîlnește în Elveția la Binnental, în Valais.

Fizelyit — $Pb_5Ag_2 \cdot Sb_8S_{18}$ sau $5PbS \cdot Ag_2S \cdot 4Sb_2S_3$. Monoclinic; D_{2h}^{13}, cu $a_0=13{,}14$, $b_0=19{,}23$, $c_0=2\times4{,}36$ Å; $Z=2$. Se prezintă în cristale prismatice de culoare plumburie cu fețele striate. Clivaj după (010). Urma cenușie închisă. Durit. 2. Se aseamănă cu sundtitul, care are însă $c_0=4\times4{,}29$ Å.

În România se găsește în filoane hidrotermale la Herja și Baia Sprie O analiză de la Herja (Baia Mare) arată următoarea compoziție (în %): Pb=37,48, Ag=7,70, Fe=0,62, S=34,02, As=0,32, S=20,10.

Ramdohrit — $Pb_3Ag_2Sb_6S_{13}$ sau $3PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$; D_{2h}^{16}, cu $a_0=12{,}99$, $b_0=19{,}21$, $c_0=6\times4{,}29$ Å; $Z=3$. Asemănător cu fizelyitul. Cristalele sînt prismatice, uneori cu forme ascuțite. Culoare gri închis cu sclipiri albăstrui. Urma gri roșietică închisă. Durit. 2. Gr. sp. 5,43.

Se găsește în Bolivia, în cristale concrescute pe blendă, alături de pirită și cuarț, în minerale de la Chocaya-Potosi.

Heteromorfit — $Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$ sau $7PbS \cdot 4Sb_2S_3$. Este o sulfo-sare intermediară între plagionit și semseyit (v. mai sus). Cristalizează monoclinic în concreșteri fine cu plagionit. Durit. 2—3. Gr. sp. 5,73.

Se găsește la Arnsberg în Westfalia, la Wolfsberg în Harz și în Italia la Bottino (Toscana).

Rathit — $Pb_3As_4Sg_9$ sau $3PbS \cdot 2As_2S_3$; Ortorombic (monoclinic). Se prezintă în cristale prismatice cu fețe numeroase striate longitudinal. Clivaj paralel cu fața (010), bun însă după (001). Maclează lamelar după $(\bar{3}01)$. Durit. 3. Gr. sp. 5,41. Luciu metalic puternic. Culoare gri de oțel, adesea felurit colorat. Sfărîmicios.

Se întîlnește în Elveția la Binnental. *Wiltshireitul* este aceeași specie de mineral.

Schirmerit — $PbAg_4Bi_4S_9$ sau $3(Ag_2Pb)S \cdot 2Bi_2S_3$. Ortorombic. Se întîlnește în agregate masive, fin granulare, de culoare cenușie de plumb. Gr. sp. 6,74. Se topește ușor. În România se întîlnește la Ilba (Baia Mare), în zona de adîncime a filoanelor hidrotermale. Se mai întîlnește apoi în Colorado în minele Treasury.

Hammarit — $5PbS \cdot 3Bi_2S_3$. Mai poate conține și cupru în care caz i se atribuie formula $2PbS \cdot Cu_2S \cdot 2Bi_2S_3$ sau $Pb_2Cu_2Bi_4S_9$. Cristalizează ortorombic în prisme scurte sau acicular. Clivează bine după (010). Este sfărîmicios. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,8—7,2. Culoare gri de oțel cu nuanțe roșcate. Urma închisă. Se găsește în Suedia la Gladhammar în gangă de cuarț.

Scanned with OKEN Scanner

Wittit — $5PbS \cdot 3Bi_2(S, Se)_3$. Ortorombic (monoclinic). Clivaj bun. Culoare gri deschis de plumb. Urma închisă. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 7,12. Se cunoaşte în Suedia la Falun, Kopparberg alături de cuarţ şi magnetit în rocă amfibolică.

Benjaminit — $(Cu,Ag)_2S \cdot 2PbS \cdot 2Bi_2S_3$. După unii cercetători ar fi identic cu *alaskaitul* (v. mai sus galenobismutit) („pavonit"), care corespunde formulei $AgBi_3S_5$ şi ar fi monoclinic. Clivaj bun. Dublă refracţie. Culoare gri; în spărtura proaspătă roşietic. Luciu metalic. Durit. 3,3—3,5. Apare alături de calcopirită, pirită, covelină molibdenit, fluorină şi cuarţ în S.U.A. la Outlaw în Nevada.

Klaprothit (Klaprotholit) — $3Cu_2S_2 \cdot 2Bi_2S_3$ sau $Cu_6Bi_4S_9$ (v. emplectit şi wittichenit). Se aseamănă perfect cu emplectitul, avînd aproape aceeaşi reţea. Cristale bine dezvoltate după (110), (100), (001). Clivaj perfect după (100). Durit. 2,5. Gr. sp. 6,4. Culoare variabilă de la galben la gri de oţel.

În România a fost semnalat în filoane hidrotermale la Cavnic şi în reg. Brad la Valea Morii în legătură intimă (probabil amestec) cu emplectit şi wittichenit.

S-a întîlnit în R. F. Germania la Wittichen.

Jamesonit — $Pb_4FeSb_6S_{14}$ sau $2PbS \cdot Sb_2S_3$. Monoclinic; C_{2h}^5, cu $a_0 = 15{,}57$, $b_0 = 18{,}98$, $c_0 = 4{,}03$ Å; $\beta = 91°48'$; $Z = 2$. Cristalele, alungite prismatic, prezintă feţe (110) combinate cu (100) şi (010). Se prezintă în cristale grupate paralel sau radiale; adeseori în mase bacilare sau chiar compacte. Clivează uşor după (001), mai greu după (010). Maclează lamelar după (100). Spărtură concoidală sau neregulată. Casant. Durit. 2—3. Gr. sp. 5,5—6. Luciu metalic. Culoare gri de oţel sau gri de plumb închis cu strălucire mătăsoasă; pulberea, ca şi urma, gri-neagră. Opac.

Conţine: 29,5% Sb, 19,7% S, 50,8% Pb. Poate conţine cupru, argint, zinc.

Reacţii pirognostice identice cu ale zinckenitului.

Se formează din soluţii hidrotermale mai cu seamă de temperatură scăzută, din care se depune relativ rar în geode şi pe crăpături, asociat cu galenă, blendă, cuarţ, calcit.

În România se găseşte la Ilba, Săsar, Herja (asociat cu pirotină, calcit şi de asemeni cu semseyit şi fizelyit), la Baia Sprie, Cavnic (cu baritină şi auripigment); la Băiuţ (în mineralul care a fost descris ca kermesit), în Rodna, apoi la Săcărămb, Ruda-Barza, Zlatna, Baia Borşa (plumosit).

Se mai găseşte în Anglia (Cornwall), în Suedia la Sala, în U.R.S.S. la Kulmka Nagolnîi (Ucraina), în Ungaria, Spania, Brazilia, Bolivia, Statele Unite (Nevada, Dakota de S.), Tasmania etc.

Sub numele de *plumosit* (varietate neferiferă) şi *heteromorfit* (vezi mai sus) se înţeleg varietăţi ale jamesonitului, sau respectiv ale plagionitului sau chiar ale boulangeritului care au aceeaşi compoziţie, dar care se prezintă sub formă de pîslă formată din cristale foarte fine cu orientări în variate direcţii. Se mai pot întîlni în mase compacte, de culoare gri de plumb.

Se găseşte în România la Baia Sprie şi Baia Borşa, apoi în R. D. Germană la Freiberg şi în alte locuri, în Bolivia şi în zăcăminte din alte ţări alături de jamesonit.

Scanned with OKEN Scanner

Ca varietăţi se mai cunosc: *warrenitul*, care pare a fi o mixtură dintre jamesonit şi zinckenit conţinînd şi ceva argint, asemănîndu-se din acest punct de vedere cu *owyheeitul* (v. mai jos). *Comuccitul*, descris în Sardinia, este probabil tot un jamesonit.

Dufrénoysit — $As_2S_5Pb_2$ sau $2PbS \cdot As_2S_3$. Monoclinic cu $\beta=90°33,5'$. Prezintă de obicei feţele: (001), (010), (100), (110), (102), (103). Cristalele apar rar, dar sînt destul de mari şi prezintă forme tabulare cu aspect dreptunghiular sau baghete scurte şi groase, cu foarte multe feţe, care sînt striate cînd după axa mică cînd după axa verticală. Se găseşte şi compact. Clivează bine după (010). Spărtura concoidală; casant. Maclează după (100) foarte rar. Durit. 3. Gr. sp. 5,55—5,57. $n=2,71$. Birefringenţa foarte mare. Luciu metalic de culoare gri închis de plumb; pulberea roşu brună. Urmă asemănătoare cu a baumhaueritului, rathitului şi sartoritului.

Conţine 20,7% As, 22,2% S, 57,1% Pb. O parte din Pb poate fi înlocuită prin Fe, Cu, Ag. În tub închis se topeşte şi depune un sublimat de S şi As_2S_3; în tub deschis sublimează sulf şi As_2O_3. Pe cărbune se topeşte şi se lichefiază uşor, degajînd vapori cu miros de arsen; apoi formează o globulă de plumb, care prin cupelaţie dă o mică globulă de argint.

Se găseşte în Elveţia pe Valea Binnen.

Owyheeit — $Ag_2Pb_5Sb_6S_{14}$ sau $Ag_2S \cdot 5PbS \cdot 3Sb_2S_3$. Ortorombic; D_{2h}, cu $a_0=22,82$, $b_0=27,20$, $c_0=8,19$ Å; $Z=8$. Se întîlneşte în cristale aciculare sau masiv cu structură fibroasă, alteori granulară. Clivaj perpendicular pe elongaţia fibrelor. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,03. Culoare gri deschis cu nuanţe gălbui. Urma roşu-brun. Apare în filoane de cuarţ în S.U.A. la Silver-City şi Owyhee (Idaho). Iniţial a fost descris ca o specie argentiferă de jamesonit (v. warrenitul).

Cosalit (Bjelkit) — $Pb_2Bi_2S_5$ sau $2PbS \cdot Bi_2S_3$ (plus impurităţi). Ortorombic, cu forme prismatice striate, paralele cu axa verticală, cu $a_0=19,07$, $b_0=23,86$, $c_0=4,06$ Å; $Z=8$. Culoare gri de plumb sau gri de oţel. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 6,4—6,8. În România a fost semnalat la Dognecea în legătură cu procese pirometasomatice-hipotermale sub formă de cristale mici, la Ocna de Fier în ankerite şi la Băiţa-Bihor cu calcită, blendă, şi cu minerale de bismut.

O analiză chimică pe o probă de la Dognecea a arătat procentual: Bi=40,22, Pb=31,60, S=18,44, Cu=7,38; Fe=1,51. Datele recalculate conduc însă la o formulă ceva mai complicată $Bi_2(PbCu_2Ag_2)_2(SeS)_5$.

Unele forme impure de la Băiţa Bihor au fost descrise sub denumirea de *rezbanyit*. Se mai găseşte în Suedia la Bjelke, de unde şi denumirea locală de *bjelkit*, apoi în Mexic la Cosala, în Canada în districtul Cobalt. *Kobellitul*, varietatea compactă din Suedia, este cosalit (v. mai jos) în care Bi este înlocuit în mare parte prin Sb.

Kobellit — $2PbS(Bi,Sb)_2S_3$, cu $a_0=22,60$, $b_0=34,08$; $c_0=4,02$ Å. Se poate prezenta fibros radial sau masiv granular cu Gr. sp. 6,3. Culoare gri de fier pînă la gri de plumb. Se întîlneşte în Suedia la Hvena şi în S.U.A. la Ouray (Colorado).

Scanned with OKEN Scanner

Berthonit — $5PbS \cdot 9Cu_2S \cdot 7Sb_2S_3$. Se prezintă fin granular de culoare gri de plumb. Urma neagră. Durit. 4—5. Gr. sp. 5,49. Se întîlneşte asociat cu galena în filonaşe subţiri în Tunisia la Slata.

Schapbachit (v. matildit)-$PbS \cdot Ag_2S \cdot Bi_2S_3$. Este o mixtură. Apare în R. F. Germania la Schapbach.

Semseyit — $9PbS \cdot 4Sb_2S_3$ sau $Pb_9Sb_8S_{21}$. Monoclinic, în cristale tabulare ca şi plagionitul, cu care formează cristale mixte. Se poate întîlni şi în agregate rotunjite. Clivează bine după (112). Durit. 2,5. Gr. sp. 6,1. Culoare gri pînă la negru. Origine hidrotermală.

În România se întîlneşte în regiunea Baia Mare la Ilba, Herja, Baia Sprie, Cavnic şi Băiuţ, cît şi la Rodna-Veche, Baia Borşa. Analize făcute pe eşantioane de la Herja arată procentual următoarele conţinuturi: Pb=52,49, Sb=28,34, S=18,93, Ag=0,13.

Se mai întîlneşte cu aceeaşi origine la Wolfsberg în Munţii Harz şi la Oruro în Bolivia.

Boulangerit — $Pb_5Sb_4S_{11}$ sau $5SbS \cdot 2Sb_2S_3$. Monoclinic pseudo-rombic, cu $a : b : c = 0{,}92 : 1 : 0{,}345$ (pseudo-rombic $a : b : c = 0{,}5527 : 1 : 0{,}7478$). Parametrii de reţea: $a_0 = 21{,}14$, $b_0 = 23{,}46$, $c_0 = 8{,}07$; $\beta = 100°48'$; $Z = 8$. Prezintă mai ales feţe de prismă şi brahipinacoid. Cristalele (rare) sînt alungite în zona verticală şi striate; de obicei se prezintă compact sau în mase fin granulare, fibroase, bacilare. Casant. Durit. 3. Gr. sp. 5,75—6,2. Clivaj aproape bun după (100). Luciu metalic. Culoare gri de plumb albăstruie. Urma cenuşie neagră cu reflexe brune.

Compoziţia chimică: 25,7% Sb, 18,9% S, 55,4% Pb şi pînă la 1% Cu.

Pirognostic se comportă ca şi zinckenitul, dar la suflător se topeşte uşor, dezvoltă vapori de Sb şi SO_2. Pe cărbune lasă un depozit de PbO. Solubil în HNO_3 cu formarea unui depozit. La cald, HNO_3 îl dizolvă cu dezvoltare de H_2S.

Se formează prin procese hidrotermale de diferite temperaturi. În zona de oxidare formează ceruzit şi hidroxizi de stibiu.

În România a fost semnalat, mezotermal la Baia Borşa, cu dimensiuni microscopice, alături de semseyit şi jamesonit în calcopirită.

Alături de alte sulfosăruri şi diferite sulfuri se găseşte în Cehoslovacia la Přibram, în Italia la Botino (Toscana), în Suedia la Sala şi Boliden, în U.R.S.S. la Nercinsk (Transbaicalia) şi în alte zăcăminte, în Franţa la Molières şi Ally, în Algeria, în S.U.A. (Nevada, Washington ş.a.).

Embrithitul şi *Plumbostibitul*, semnalate în U.R.S.S. la Nercinsk, par a fi varietăţi impure de boulangerit. De asemenea *mullanitul* de la Mullan (Idaho) este în aparenţă identic cu boulangeritul, iar *epiboulangeritul* de la Altenberg (Saxonia), cunoscut sub formula $3PbS \cdot Sb_2S_3$, este probabil o mixtură între boulangerit şi galenă.

Freislebenit — $Pb_3Ag_5Sb_5S_{12}$ sau $5(Pb, Ag_2)S \cdot 2Sb_2S_3$ sau $2Ag_2S \cdot 3PbS \cdot 2Sb_2S_3$. Monoclinic, cu raportul axial $a : b : c = 0{,}5871 : 1 : 0{,}9277$; C_{2h}^5;

$a_0=7{,}55$; $b_0=12{,}82$, $c_0=5{,}89$ Å; $\beta=92°14'$; $Z=4$. Prezintă mai ales feţele: (001), (110), (010), (101), (120), (012), (021), (310), (430), (560). Macle după (100). Se cunosc peste 30 forme. Cristalele, cu multe feţe, apar foarte complicate, prezentînd de obicei combinaţii de prisme şi clinodome, din care cauză au forma de baghete striate paralele cu [001]; se întîlneşte şi compact. Clivează greu după (110). Spărtură concoidală. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 6,2—6,4. Luciu metalic. Culoare gri deschis de oţel, spre alb de argint sau spre gri închis.

Compoziţia chimică: 25,44% Sb, 18,7% S, 31,3% Pb, 24,5% Ag. O parte din Pb poate fi înlocuită prin Cu sau Fe. Reacţiile pirognostice identice cu ale jamesonitului.

Se formează în legătură cu procesele hidrotermale.

În România se cunoaşte în reg. Baia Mare (la Herja, Baia Sprie, Cavnic) şi la Săcărămb.

Asociat cu argentit, siderit, galenă şi alte minerale se mai găseşte în R. D. Germană la Freiberg, în Cehoslovacia la Přibram, în Spania la Hiendelaencina şi în S.U.A. (Colorado).

Diaforit — $Pb_2Ag_3 \cdot Sb_3S_8$ sau **$4PbS \cdot 3Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$**. Asemănător în compoziţie cu freieslebenitul, dar ca formă apare pseudorombic; C_{2h}^5, cu $a_0=15{,}85$, $b_0=32{,}09$, $c_0=5{,}90$ Å; $Z=2$. Cristale cu numeroase feţe şi striate după axa c. Maclează după (120). Durit. 2,5. Gr. sp. 6—6,2. Culoare cenuşie de oţel. Luciu metalic.

În România a fost semnalat în filoane la Baia Sprie alături de miargyrit şi blendă, avînd forme prismatice (010), (110), (120), (130).

Se mai întîlneşte astfel format şi în Cehoslovacia la Přibram, în R. D. Germană la Braunsdorf lîngă Freiberg, în Mexic la San Luis-Potosi, în S.U.A. în distr. Lake Chelan (Washington). *Brongniarditul* descris în Bolivia pare a fi un diaforit.

Bournonit — $2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ sau **$PbCuSbS_3$**. Ortorombic, cu raportul axial $a:b:c=0{,}9380:1:0{,}8969$. C_{2v}^7, cu $a_0=8{,}16$, $b_0=8{,}71$, $c_0=7{,}81$ Å; $Z=4$ (pseudotetragonal). Cristalele au aspect tabular după bază (fig. 178, *a*, *b*).

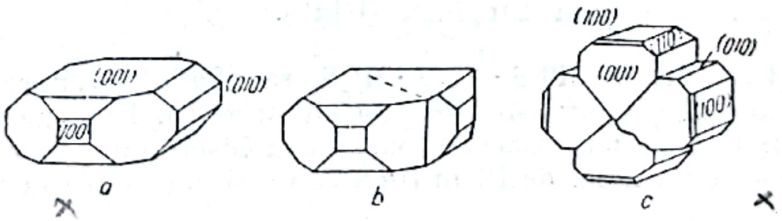


Fig. 178. Bournonit:
a, *b* — cristale; *c* — maclă ciclică.

Prezintă feţele: (001), (110), (100), (101), (010), (011), (111), (112), (012), (120), (210). Cristalele sînt în general tabulare prin dezvoltarea feţei (001), alteori prismatice, dreptunghiulare după brahidiagonală, sau şi după diagonala mare. Maclează după feţe (110) prin juxtapunere sau prin pătrundere în formă de cruce (fig. 178. *c*). Se găseşte şi în mase compacte sau în agregate

Scanned with OKEN Scanner

granulare. Clivează imperfect după (010) şi mai greu după (100) şi (001). Spărtura concoidală sau neregulată. Casant. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 5,7—5,9. Luciu puternic metalic în spărtură proaspătă. Culoarea şi pulberea gri de oţel, sau gri închis de fier. Opac. În infraroşu aproape transparent. $2V=52°$.

Compoziţie teoretică 24,7% Sb, 19,8% S, 42,5% Pb, 13% Cu.

În tub închis decrepită şi depune un sublimat roşu închis; în tub deschis degajă miros de SO_2 şi depune un sublimat de oxid de antimoniu. Pe cărbune se topeşte uşor şi dă un sublimat alb; continuînd încălzirea, plumbul se oxidează şi apoi topindu-se intră în porii cărbunelui, rămînînd o masă neagră care cu Na_2CO_3 dă o globulă de cupru. Solubil în HNO_3 formînd o soluţie albastră şi un depozit de S şi oxid de antimoniu. Cu apa regală formează un depozit de S, $PbCl_2$ şi antimonit de plumb.

Bournonitul se formează aproape exclusiv prin procese hidrotermale. Cu această geneză se întîlneşte în România în reg. Baia Mare (la Dealul Crucii în cristale tabulare alături de blendă, galenă etc., la Baia Sprie alături de pirită, calcopirită etc., la Cavnic deseori maclat ciclic cu tetraedrit ankerit, baritină etc.), apoi la Baia Borşa, Rodna, Săcărămb, Ruda Barza, Stănija, Baia de Arieş etc. A fost semnalat şi în zăcăminte metamorfozate la Burloaia, la Crucea-Valea Leşului şi Valea Ursului.

În zonele de oxidare formează malachit, ceruzit şi oxid de stibiu.

Se găseşte în M-ţii Harz la Neudorf, Wolfsberg, Clausthal şi Andreasberg, în Cehoslovacia la Přibram, în U.R.S.S. la Darasun etc., apoi la Sevoz în Piemont, în Austria, în Anglia, în Franţa (Puy de Dome), în Mexic, Chile, Bolivia, Peru, Statele Unite (la Boggs în Arizona, la Emery-Montana, ş.a.).

În cazul unor însemnate concentraţii prezintă valoare industrială ca minereu de plumb sau de cupru.

Seligmannit — $2PbS \cdot Cu_2S \cdot As_2S_3$ sau **$PbCuAsS_3$**. Ortorombic, izotip cu bournonitul. Raportul axial $a:b:c=0{,}9233:1:0{,}8734$. Cristale foarte mici dar cu multe feţe. Pseudotetragonal. Adesea maclează după (110). Nu prezintă clivaj. Durit. 3. Gr. sp. 5,5. Culoare cenuşie de plumb, cu urma negricioasă şocolatie.

Se găseşte în filoane hidrotermale polimetalice. În România apare la Ilba (regiunea Baia Mare); în Elveţia la Lengenbach, Binnental şi Valais; în S.U.A. la Emery (Montana) şi la Bingham (Utah).

Aikinit (Patrinit) — $2PbS \cdot Cu_2S \cdot Bi_2S_3$ sau **$PbCuBiS_3$**. Formulă analogă cu a bournonitului (în care Sb este înlocuit prin Bi). Reţeaua diferită de a bournonitului însă perfect asemănătoare cu a bismutinei, în care un atom de Pb înlocuieşte un atom de Bi în timp ce Cu se introduce în spaţiile goale ale reţelei.

Cristalizează ortorombic, cu $a_0=11{,}32$, $b_0=11{,}66$, $c_0=4{,}01$ Å; $Z=2$. Se prezintă în cristale aciculare, bacilare şi îndoite transversal. Clivează după (010). Spărtura concoidală; sfărîmicios. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,8—7,2. Luciu metalic. Culoare cenuşiu de plumb pînă la cenuşiu de oţel, adesea variabilă. Clivaj imperfect după (010). Pe cărbune se topeşte uşor cu aureolă alb galbenă, formînd o globulă metalică, care cu Na_2CO_3 dă perla de cupru, cu KI dă reacţia pentru Bi. Se dizolvă în HNO_3 separînd $PbSO_4$ şi sulf.

Scanned with OKEN Scanner

Se formează prin procese hidrotermale, însă rar, alături de mineralele din seria tetraedritului, galenă, mispichel, aur nativ, uneori cu scheelit etc. În zona de oxidare conduce la formarea unui complex numit *ocru de plumb și bismut*.

În România a fost semnalat la Băița Bihor.

S-a mai întîlnit în U.R.S.S. la Berezovsk, în Silezia la Schmiedeberg, în minele St. Louis din Idaho, în Suedia la Gladhammar.

Lilliant — $3PbS \cdot Bi_2S_3$ sau $Pb_3Bi_2S_6$. Ortorombic. De obicei compact. Durit. 2—3. Gr. sp. 7. Varietățile bogate în Pb sînt cenușii la culoare și conțin ceva Ag. Se întîlnește în Suedia la Gladhammar și Kalmar. Eșantioanele de la Lillian din Colorado (care este și locul de origine) sînt propriu-zis un amestec (adesea cu multă galeno-bismutină). Mai apare și în Finlanda.

Wittichenit — $3Cu_2S \cdot Bi_2S_3$ sau Cu_3BiS_3. Grupa spațială D_2^4, cu $a_0=7{,}68$, $b_0=10{,}33$, $c_0=6{,}70$ Å. Se prezintă în cristale tabulare, însă rar; cel mai adesea compact și fin granular. Fără clivaj. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,3—6,7. Cenușiu de plumb. Urma neagră.

În România a fost semnalat în legătură cu procese hidrotermale la Băița Bihor și la Cavnic în ceea ce a fost denumit *klaprothit* (v. klaprothit și emplectit). Se întîlnește la Wittichen în Pădurea Neagră. De obicei în mică cantitate este un însoțitor al calcozinei depusă din soluții ascendente; așa se prezintă la Butte în Montana, în Namibia la Tsumeb, în Transvaal etc.

Pirargirit — Ag_3SbS_3 sau $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$. Romboedric, ditrigonal-piramidal, adică hemimorf; C_{3v}^6, $a_{rh}=7{,}01$ Å, $\alpha_{rh}=104°$, $Z_{rh}=2$ respectiv $a_0=11{,}06$, $c_0=8{,}73$ Å, $Z=6$. Axa $c=0{,}7812$. Prezintă numeroase fețe între care $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $01\bar{1}2)$, $(21\bar{3}1)$, $(32\bar{5}1)$, (fig. 179, *ab*). Se găsesc și forme himimorfe (fig. 179, *c*) prin apariția prismei trigonale. Macle după $(10\bar{1}4)$ în lamele fine, sau după $(11\bar{2}0)$, precum și prin repetarea lamelelor $(10\bar{1}4)$. Pseudomorfoze

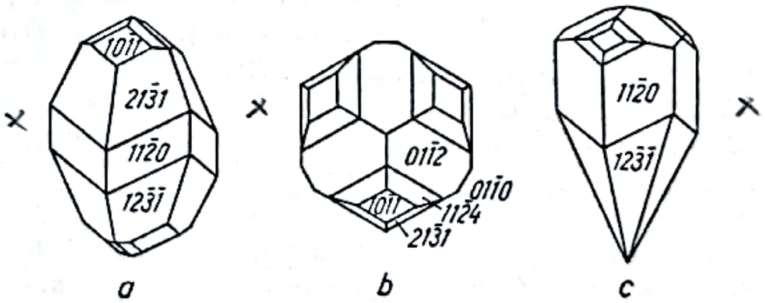


Fig. 179. Cristale de pirargirit și proustit:
a și *b* — romboedrice; *c* — hemimorf.

după argint sau sulfura de argint. Clivează distinct după $(10\bar{1}1)$ și imperfect după $(01\bar{1}2)$. Spărtura concoidală sau neregulată. Sfărîmicios. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 5,75—5,85. Culoare roșu de cireașă sau gri albastru negru; pulberea roșu purpurie sau roșu de cireș. Luciu adamantin sau metalic, iar varietatea bogată în blendă, semitransparent sau opac.

Scanned with OKEN Scanner

Compoziţia chimică: 59,97% Ag, 22,21% Sb şi 17,8% S, la care se adaugă As şi Fe.

Încălzit în tub închis decrepită şi dă un sublimat roşu de oxi-sulfură de antimoniu; în tub deschis degajă miros de SO_2 şi depune slab sublimat alb de oxid de antimoniu. Pe cărbune se topeşte uşor într-o globulă care conţine Ag_2S şi care cu Na_2CO_3 se poate reduce la Ag metalic. Solubil în acid azotic cu separare de sulf şi depozit de oxid de antimoniu; încălzit cu KOH acesta dizolvă Sb_2S_3 iar din soluţie acizii precipită sulfura (portocalie).

Este un important mineral de argint, care îşi are originea în procese hidrotermale din fazele de manifestare finală. Se depune de multe ori alături de proustit, galenă, argint nativ, precum şi de alţi sulfoantimoniţi, sulfarseniţi de Pb, Cu şi Ag; uneori este asociat şi cu arseniuri de Ni şi Co. Prin oxidarea pirargintului în zona de alterare se formează argint nativ şi argentit. Sub forma de Ag_2SO_4 migrează uşor.

În România apare în filoane hidrotermale auro-argentifere din regiunea Baia Mare (la Săsar, Cavnic, Baia Sprie), apoi în cele din regiunea Brad (la Trestia Crăciuneşti, Sălişte Ormindea, Ruda Barza, Stănija) şi în cele de la Zlatna, Bucium, Baia de Arieş ş.a.

Asociat cu aceleaşi minerale de Ag şi cu galenă se găseşte în M-ţii Harz şi la Freiberg, în Cehoslovacia la Přibram şi Kremniţa, în Norvegia la Kongsberg, în Spania la Hiendelaencina, în Anglia (Cornwall), în Mexic la Guanajuato şi Zacatecas, în Chile la Chanarcillo, în S.U.A. (Idaho, New Mexic, Utah, Arizona etc.) ş.a.

Pirargiritul este mineral important de argint.

Proustit — Ag_3AsS_3 sau $3Ag_2S \cdot As_2S_3$. Romboedric, ditrigonal-piramidal, (hemimorf), cu reţeaua C_{3v}^6-$R3c$, $a_{rh}=6{,}85$ Å, $\alpha=103°27'$, $Z=2$, respectiv $a_0=10{,}76$, $c_0=8{,}66$ Å; $Z=6$. Axa $c=0{,}8039$. Prezintă mai ales feţele: $(21\bar{3}1)$, $(10\bar{1}4)$, $(01\bar{1}2)$, $(10\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$, $(50\bar{5}2)$, $(32\bar{5}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$ etc. Izotip cu pirargiritul (v. fig. 179, *a*, *b*, *c*). Cristalele au însă un număr mai mic de feţe. Adeseori macle după $(10\bar{1}1)$ şi după $(10\bar{1}4)$. Cristale ascuţite, romboedrice sau scalenoedrice. Poate fi şi compact. Clivează distinct după $(10\bar{1}1)$. Spărtura concoidală sau neegală. Casant. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 5,57—5,64 (cînd conţine ceva Sb). Luciu adamantin. Culoare roşu aprins sau de coarnă (asemănător cinabrului); pulberea roşu de auroră. Semitransparent sau translucid.

Constituţia chimică: 15,17% As, 19,43% S, 65,40% Ag.

În tub închis se topeşte într-o masă gri-albastră, cu un slab sublimat de sulfură de arsen, iar în tub deschis degajă miros de SO_2 şi depune sublimat de As_2O_3. Pe cărbune se topeşte şi degajă miros de SO_2 şi arsen; cu Na_2CO_3 în flacără de reducere dă o globulă de argint. Solubil în HNO_3 cu separare de sulf şi depozit de As_2O_3. Cu soluţie de KOH sulfura de arsen se dizolvă, dar e precipitată din nou de acizi.

Geneză hidrotermală din soluţii cu temperatură scăzută, ca şi pirargiritul, adesea fiind subordonat acestuia. Se întîlneşte în filoane care conţin minerale de plumb zinc, argint în gangă de calcit şi cuarţ.

În România se cunoaşte în regiunea Baia Mare la Săsar şi Baia Sprie (între altele şi în concreşteri grafice cu polibazitul) în M-ţii Apuseni la Săcă-

Scanned with OKEN Scanner

rămb, Ormindea şi Roşia Montană şi la Cîrlibaba în pojghiţe subţiri pe siderit sau în agregate radiare.

Asociat cu multe alte minerale de arsen se mai găseşte în R. D. Germană la Freiberg, Annaberg, Marienberg, Schneeberg; în Cehoslovacia la Joachimov; în Franţa la Chalanches (Dauphiné); în Mexic la Batopilas; în Peru, Chile, Statele Unite (Colorado, Arizona, Nevada etc.).

Proustitul, ca şi pirargiritul, fiind cele mai răspîndite minerale de argint sînt importante surse pentru extragerea argintului metalic.

Pirostilpnit — Ag_3SbS_3 sau $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$. Monoclinic, cu $a_0=12{,}17$; $b_0=6{,}24$; $c_0=15{,}84$ Å, $\beta \approx 90°$; $Z=8$. Prezintă feţele (110), (100), (001), (010), (120), (140), (191), ($\bar{1}$41), (101). Cristalele sînt tubulare după (010) şi terminate cu clinopiramidele ($\bar{1}$91) şi (191), care le fac ascuţite la capete. Macle după (100). Feţele (010) apar striate paralel cu muchiile (010) şi ($\bar{1}$91). De obicei cristalele sînt grupate în snopi sau rozete ca la stibină. Clivează perfect după (010). Spărtură concoidală. Durit. 2. Gr. sp. 5,94. Luciu adamantin iar pe faţa (010) gri de perlă. Culoare galben portocaliu sau roşu iacint pînă la roşu brun, mult mai deschis decît a pirargiritului. Transparent.

Are aceeaşi compoziţie chimică ca şi proustitul (doar cu Sb în loc de As) şi aceleaşi reacţii ca şi pirargiritul.

Conţine 22,3% Sb, 17,8% S, 59,9% Ag.

Apare de obicei în filoane hidrotermale.

În România se întîlneşte la Baia Sprie şi la Săsar (Baia Mare) în lamele de 1—2 mm mai ales cu feţele (100), (010), (101), ($\bar{1}$01) alături de pirită, blendă, pirargirit, xantoconit etc.

În aceleaşi condiţii apare în M-ţii Harz la Andreasberg şi la Freiberg, în Cehoslovacia la Přibram, în Chile la Chanarcillo (Atacama) şi în S.U.A. la Atlanta (Idaho).

Samsonit — $2Ag_2S \cdot MnS \cdot Sb_2S_3$ sau $Ag_4MnSb_2S_6$. Monoclinic; $\beta=92°$. Aspect prismatic. Culoarea neagră. Luciu metalic. În secţiuni subţiri apare roşu prin transparenţă. În zona feţelor de prismă apare puternic striat pe o lungime de pînă la 2 cm. Durit. 2—3. Gr. sp. 5,51. Spărtură concoidală. Se poate confunda cu miargiritul.

Apare în legătură cu procese hidrotermale.

În România se întîlneşte la Baia Sprie (Baia Mare). A fost descris la mina Samson de lîngă St. Andreasberg în Munţii Harz.

Xanthoconit (Rittingerit) — $3Ag_2S \cdot As_2S_3$ sau Ag_3AsS_3. Monoclinic, cu $a_0=11{,}99$, $b_0=6{,}21$, $c_0=31{,}86$ Å. $\beta=90°\,{}^1/_2$; $Z=16$. Se prezintă în cristale cu aspect hexagonal tabular. Clivaj paralele cu baza. Durit. 2—3. Gr. sp. 5,5—5,6. Luciu adamantin. Transparent. Culoare galben portocaliu pînă la roşu de cinabru. Puternic birenfringent. Optic (—). $2E=125°$. Uşor fuzibil la suflător. Prin încălzire prelungită lasă o globulă de Ag.

Geneză hidrotermală, aşa cum poate fi întîlnit în România la Baia Sprie (unde a fost descris sub numele de *rittingerit*) şi la Săcărămb.

Scanned with OKEN Scanner

Se mai întîlneşte în R.D.G. la Freiberg, în Cehoslovacia la Joachimov, în Chile la Chanarcillo, în S.U.A. la Atlanta (Idaho) şi în Canada la Cobalt (Ontario).

Sanguinit. Este un mineral asemănător în componenţa chimică cu proustitul. Cristalizează hexagonal (romboedric). S-a întîlnit în Chile la Chanarcillo.

Guitermanit-$3PbS \cdot As_2S_3$. S-a întîlnit în mase compacte. Culoare albastră-gri. Durit. 3. Gr. sp. 5,94. Întîlnit în Colorado în mina Zuni.

Stylotipit — $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$. Monoclinic. Gr. sp. 4,7—5,2. Culoare negru de fier. S-a întîlnit în Chile la Copiapo şi în Peru la Castrovirroyna.

Falkenhainit — $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$. Se întîlneşte sub formă masivă. Asemănător cu galena. La Joachimov în Cehoslovacia.

Tapalpit — $3Ag_2(S,Te)Bi_2 \cdot (S,Te)_3$ sau $Ag_3Bi(S, Te)_3$. Este vorba, se pare, de o mixtură de tetradimit şi argentit. Se întîlneşte fin granular compact. Microscopic se constată a fi neomogen, predominînd însă un component cu luciu metalic puternic. Durit. 2—3. Gr. sp. 7,4—7,8. Se întîlneşte în Mexic la Siera de Tapalpa, Jalisco.

Tetraedrit — $(As,Sb)_4S_{13}Cu_{12}$. Cubic. Clasa hexakistetraedrică. Reţea asemănătoare cu a blendei T_d^3; $a_0 \sim 10{,}35$ Å (dublat); $Z=8$. Prezintă mai totdeauna forme hemiedrice (fig. 180 *a—d*) la care se pot distinge tetraedrul pozitiv (+) (111) cu feţele strălucitoare, sau striate paralel cu muchiile; tetraedrul invers (—) (111), la care se pot adăuga feţele dodecaedrului romboidal (110), feţele de cub (100) şi ale trapezoedrului, (211) a cărui muchii sînt cîteodată înlocuite prin feţele dodecaedrului deltoidal (332). Macle frecvente, mai ales prin pătrunderea a doi tetraedri care prezintă şi feţele (110) ale dodecaedrului romboidal (fig. 180 *e*). Se găseşte şi în mase compacte cu structura granulară. Clivează octaedric, dar cu greu. Spărtura concoidală sau neregulată. Sfărămicios. Durit. 3—4. Gr. sp. 4,36—5,36. Luciu metalic, adesea cu feţe mate. Culoare gri de oţel pînă la negru de fier, de multe ori variabilă cu compoziţia chimică. Urma neagră, iar în varietăţile bogate în zinc este brună roşie, sau chiar roşie (mai ales pentru varietăţile bogate în As).

În formulă Cu poate să fie înlocuit în parte prin Ag, Hg, Pb, Fe, Zn, chiar Co iar în cele bogate în arsen, se găseşte Bi, Hg, Ge, Sn, Mn. Numele de *tetraedrit* se dă varietăţilor în care predomină Sb, numite şi CuSb—*Fahlerz*, iar pentru cele în care predomină As se dă numele de *tennantit* sau CuAs—*Fahlerz* cu structura ca în fig. 181. Acesta din urmă cristalizează de asemenea cubic, clasa hexakistetraedrică, adesea cu aspectul unor cristale holoedrice (de obicei dodecaedric romboidal) dar se poate prezenta masiv şi compact, cu durit. 3—4, gr. sp. 4,37—4,49, culoarea gri închis de plumb pînă la negru de fier.

Reacţiile pirognostice ale fahlerzului variază după tipul studiat. Fiindcă sînt rare varietăţile care să reprezinte numai Sb sau numai As, în tub închis se va obţine un sublimat de culoare roşie brună format dintr-un amestec de sulfură de antimoniu, sulfură de arsen şi de oxisulfură de antimoniu. Va-

Scanned with OKEN Scanner

rietăţile ce conţin Hg vor da un slab sublimat gri ce se va depune la partea superioară a tubului. În tub deschis se va obţine anhidridă sulfuroasă, un sublimat alb de oxid de antimoniu şi un sublimat cristalin mai volatil de oxid de arsen, iar varietăţile cu Hg dau mercur metalic, care se depune în mici globule pe pereţii tubului.

Pe cărbune se topesc şi dau o aureolă compusă din oxid de antimoniu, de arsen de zinc şi de plumb. Arsenul se recunoaşte prin mirosul său caracte-

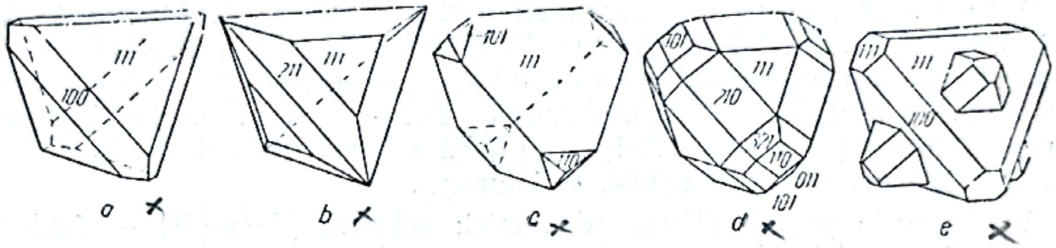


Fig. 180. Tetraedrit:
a ... *d* — cristale; *e* — maclă.

ristic, iar oxidul de zinc prin culoarea verde ce o dă cu azotat de cobalt. Substanţa calcinată dă cu fondanţii reacţiile Fe şi Cu; cu Na_2CO_3 se obţine o globulă de Cu, ce poate conţine şi Ag. Solubil în HNO_3 cu separare de sulf şi depozit de oxid de antimoniu. Cu apa regală varietăţile argentifere dau un precipitat de AgCl. Hidratul de potasiu dizolvă la cald sulfura de As şi de Sb şi dă naştere unei soluţii colorată în galben brun, din care acizii precipită sulfura de antimoniu de culoare brun portocalie.

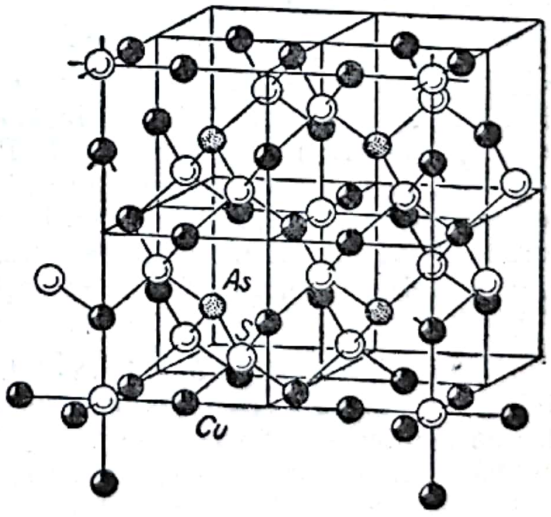


Fig. 181. Structura cristalului de tenantit.

Formarea fahlerz-urilor este în legătură cu procesele hidrotermale, fiind relativ destul de răspîndite în zăcămintele de cupru de această geneză. Subordonat apar şi prin procese pegmatitpneumatolitice, de ex. în zăcămintele de criolit din Groenlanda şi în unele zăcăminte de Sn sau în sedimentele şistoase cuprifere de la Rammelsberg.

Prin procese de oxidare în zonele de alterare pe seama tetraedritului se formează covelină, malachit, azurit, limonit. Din arsen se formează scorodit — $Fe[AsO_4].2H_2O$, — iar din stibiu oxizi și hidroxizi de stibiu.

În România tetraedritul apare în legătură cu mineralizații polimetalice vechi, cum sînt cele de la Baia Borșa, Fundul Moldovei, Crucea, Bălan etc, sau cu mineralizații mai complexe hidrotermale cum se întîlnește de ex.: la Gemenea, Somova, Sasca, Oravița, Dognecea, Băișoara, Baia Sprie, Cavnic, Săcărămb, Zlatna, Bucium, Roșia Montană, Baia de Arieș.

Tennantitul apare în legătură cu aceleași procese la Lipova în Valea Șoimușului și în pîrîul lui Avram la Hondol (Hunedoara). Fahlerzurile în general sînt minerale cuprifere care adesea conțin 2—4% Ag (în varietatea freibergit 18 pînă la 36% Ag), alături de Zn, Fe și local cu Hg. Sub această formă se întîlnește la noi la Băișoara (Turda), Săsar, Baia Sprie, Ruda Barza, Stănija, Zlatna, Roșia Montană, Crăciunești.

Fahlerzurile poartă diferite denumiri: *schwazit (hermesit)* — fahlerz cu Hg, Sb, Cu; *annivit*=fahlerz cu Bi, Sb, Cu; *malinowskit*=fahlerz cu 13—16% Pb; O varietate de tennantit din Elveția, numită, *binnit*, prezintă mai ales fețe de cub, octaedru, dodecaedru romboidal, trapezoidal etc. (fig. 182). Cristalele sînt mici. De obicei compact. Spărtura concoidală; casant. Durit. 2,5—3 Gr. sp. 4,4 —4,7. Luciu metalic. Culoare gri de fier închis pînă la negru de fier; pe spărtura proaspătă brun negru; pulberea brun roșie. Compoziția chimică corespunzătoare cu a tennantitului, cu As 31,0%, S 29,8%, Cu 39,2%. O parte din cupru este înlocuită prin Pb și Ag. În tub închis dă un sublimat de sulfură de arsen, în tub deschis sublimat cristalin de As_2O_3 și miros de SO_2; pe cărbune degajă mirosul de As, cu o slabă aureolă albă, și o globulă care luată cu Na_2CO_3 dă o altă globulă de Cu. Descompus la cald de acizi și de KOH.

Sub diferse forme, fahlerzurile se găsesc asociate cu multe minerale (pirită, calcopirită, blendă, galenă, bournonit, cuarț, baritină etc.) în R.D.G. la Andreasberg, Clausthal, Freiberg; în R.F. Germania la Dillenburg, Horhausen, Musen, Spessart; în Cehoslovacia la Přibram; în Tirol, Mexic, Chile, Bolivia. Varietăți argentifere (freibergit) se găsesc la Freiberg, Přibram, iar varietăți mercurifere în Tirol, la Schwartz. În Statele Unite se găsesc în Arkansas, Colorado, Nevada, Utah, Arizona etc. În U.R.S.S. se întîlnesc fahlerzuri în toate zăcămintele de Cu, Pb, Zn, de exemplu la N.E. de Sverdlovsk.

Lengenbachit — $6PbS \cdot Ag_2S \cdot 2As_2S_3$ sau $Pb_6AgCu_2As_4S_{13}$. Monoclinic în foițe subțiri rulate și cu clivaj perfect. Durit. 5,8. Culoare gri de oțel cu urma brună negricioasă. Se întîlnește în minele Lengenbach și la Binnental Valais în Elveția.

Meneghinit — $4PbS \cdot Sb_2S_3$ sau $Pb_{13}CuSb_7S_{24}$ (?). Ortorombic D_{2h}^{16}. Se poate prezenta și sub formă aciculară cu fețele striate vertical, sau granular și compact (asemănător cu stibina), avînd $a_0=11{,}36$, $b_0=24{,}06$, $c_0=4{,}13$ Å; $Z=1$. Clivaj perfect după (010), mai puțin perfect după (001). Sfărîmicios. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,3—6,4. Luciu metalic. Culoare gri de plumb.

Scanned with OKEN Scanner

În România apare în filoane la Baia Sprie. Se mai întîlneşte în Italia la Bottino şi lîngă Pietrasanta, în R.F. Germania la Goldkronach şi la Wiesloch, în R.D.G. la Schwarzenberg, în S.U.A. la Marble Lake în Ontario, în Suedia la Hällefors.

Jordanit — $As_2S_7Pb_4$ sau $As_2S_3 \cdot 4PbS$. Monoclinic; C_{2h}^2, cu $a_0=8{,}91$, $b_0=31{,}71$, $c_0=8{,}42$ A; $\beta=118°21'$; $Z=1$. Cristalele, cu numeroase feţe şi uşor curbate după muchii, au aspect pseudohexagonal după care prezintă şi lamele de clivaj (fig. 183). Se recunosc mai ales feţele (001), (010), (100), apoi numeroa-

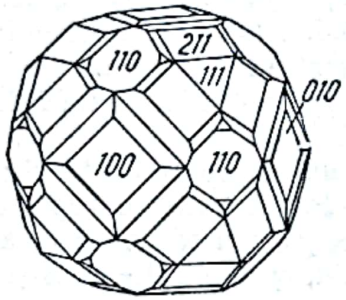


Fig. 182. Cristal de binnit.

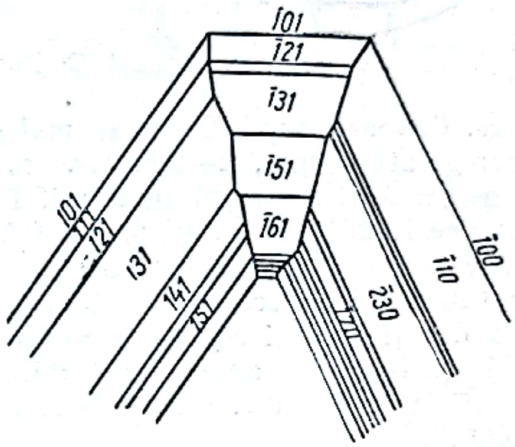


Fig. 183. Cristal de jordanit.

se prisme; alături de (110) se găsesc peste 18 clinoprisme, între care (670) şi (180); apoi peste 13 clinopiramide cuprinse între (121) şi (1.20.1). Se întîlneşte compact, granular şi masiv. Macle după feţele (001), puternic striate. Clivează bine după (010). Spărtura concoidală. Casant. Durit. 3. Gr. sp. 6,39. În pseudomorfoze după gratonit. Luciu metalic. Culoare gri de plumb. Pulberea, ca şi urma, neagră.

Conţine în compoziţia chimică: 12,5% As, 18,7% S, 68,8% Pb.

Geneză hidrotermală. În România se cunoaşte la Săcărâmb, în filoane aurifere, alături de cuarţ, blendă, galenă.

Se mai întîlneşte în Elveţia la Binnental, în Silezia superioară, în R.F.G. la Wiesloch (Baden), în Japonia la Yunosawe (*reniformit*), în S.U.A. la Zunyi-Mine (Nevada) (numit *guitermanit*) şi în alte ţări.

Goongarrit — $4PbS \cdot Bi_2S_3$ sau $Pb_4Bi_2S_7$. Monoclinic. Fibros pînă la tabular. Sfărîmicios. Culoare gri albicios. Clivaj bun după două direcţii. Durit. 3. Gr. sp. 7,23.

Se întîlneşte în Australia la Lake Goongarrie. Varietatea *Warthait*, întîlnită în România la Ocna de Fier, este similară cu goongarritul.

Se prezintă în agregate fibroase cu luciu metalic. Conţine 28,18% Bi, 54,53% Pb, 1,01% Ag, 0,17% Fe, 15,31% S.

Stefanit — $Sb_2S_8Ag_{10}$ sau $Sb_2S_3 \cdot 5Ag_2S$ sau SbS_4Ag_5. Ortorombic, hemimorf; C_{2v}^{12}, cu $a_0=7{,}72$; $b_0=12{,}34$, $c_0=8{,}50$ Å, $Z=4$. Cristalele au aspecte pseudohexagonale, prismatice, tabulare după (001) adesea grupate în rozete sau trepte. Prezintă mai ales feţele (110), (001), (010), (111), (021), (112), (100) (fig. 184). $a:b:c=0{,}6292:1:0{,}6851$. Macle de doi sau trei indivizi după (110), ca la aragonit, sau repetate de mai multe ori. Se găseşte şi în mase compacte, sau ca pseudo-

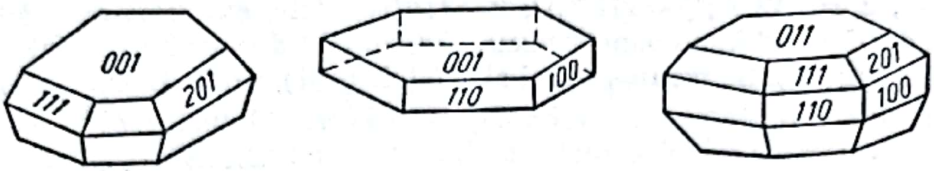


Fig. 184. Cristale de stefanit.

morfoze. Clivează după (010) sau mai greu după (021). Spărtura concoidală sau neregulată. Durit, 2—2,5. Gr. sp. 6,2—6,3. Luciu metalic, culoarea şi urma negru de fier sau gri albăstrui. Transparent în infraroşu.

Conţine 15,2% Sb, 16,3% S, 68,64% Hg. O parte din Sb poate fi înlocuită prin As, iar Ag prin Fe şi Cu.

În tub închis decrepită, se topeşte şi dă un sublimat de Sb_2S_3; în tub deschis degajă SO_2 şi Sb_2O_3 cu puţin As_2O_3. Pe cărbune se topeşte într-o globulă gri, închisă şi apoi dă un sublimat de Sb_2O_3; cu carbonat de sodiu dă o globulă de Ag metalic. Solubil în HNO_3 la cald, cu separaţie de S şi depozit de Sb_2O_3.

Îşi datorează originea unor procese hidrotermale din care se depune în cantităţi neînsemnate alături de alte minerale cu argint.

În România a fost întîlnit alături de alte sulfuri, mai mult sau mai puţin complexe, în filoane hidrotermale din reg. Baia Mare (Săsar, Valea Roşie, Dealul Crucii, Baia Sprie, Cavnic), apoi la Baia Borşa, Ruda Barza, Zlatna, Roşia Montană, Baia de Arieş.

Împreună cu alte minerale de argint se mai găseşte în R.D.G. la Freiberg, Schneeberg, Johanngeorgenstadt; în Cehoslovacia la Pribram; în Norvegia la Kongsberg; în Anglia (Cornwall); în U.S.A. în Idaho; în Mexic la Zacatecas şi Guanajuato, în Peru, Chile.

Ocazional se întrebuinţează ca minereu de argint.

Geocronit — $AsSbS_8Pb_5$ sau $Sb_2S_3 \cdot 5PbS$. Monoclinic, pseudohexagonal (după alţii ortorombic); după constantele de reţea este asemănător cu jordanitul (v. fig. 185). Cristalele se întîlnesc însă foarte rar. De cele mai multe ori se prezintă sub formă de mase compacte cu structură fibroasă sau granulară. Maclează după (101). Clivează neclar după (110). Spărtură concoidală. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,43—6,54. Luciu metalic. Culoare gri de plumb sau gri albăstrui.

Conţine: 15,7% Sb, 16,7% S, 67,6% Pb. O parte din Sb poate fi înlocuită prin As, iar Pb prin Cu.

Reacţiile pirognostice sînt întrutotul analoage cu ale zinkenitului. Se formează prin procese hidrotermale.

În România se întîlneşte rar în unele zăcăminte polimetalice de ex. la Baia Borşa (microscopic în pirite) şi la Baia de Arieş.

Scanned with OKEN Scanner

Se mai găseşte în Suedia la Sala, Örebo, Falun, Björkskogonäs; în Spania la Meredo; în Italia la Val di Castello; în California şi în alte ţări. *Kiebrickenitul* de la Kilbricken (Irlanda), este aceeaşi specie minerală.

Goldfieldit — $5Cu_2S(Sb,As,Bi)_2(S,Te)_3$. Conţine pînă la 17% Te. Se întîlneşte la Goldfield în minele Mohawk (Nevada), sub formă de cruste de culoare gri cenuşiu de plumb, cu spărtură concoidală. Durit. 3—3,5. Este probabil o mixtură.

Beegerit — $6PbS \cdot Bi_2S_3$, pare a fi o galenă bogată în Bi. Se întîlneşte masiv cu un sistem de cristalizare nedistinct, dar prezintă clivaj cubic. Gr. sp. 7,27 culoarea gri deschisă spre închisă. Se găseşte în Colorado în Park City şi la Poughkeepsie Gulch. S-a semnalat de asemenea şi în U.R.S.S. (Siberia) la Minusinsk pe Ienisei.

Gratonit — $Pb_9As_4S_{15}$. Probabil trigonal-piramidal; C_{3v}^5 cu raportul $c/a = 0{,}443$, $a_0 = 17{,}73$, $c_0 = 7{,}85$ Å. Cristalele, cu multe feţe, sînt asemănătoare cu ale turmalinei (fig. 186). Clivează după $(10\bar{1}1)$ şi neclar după $(11\bar{2}0)$. Durit.

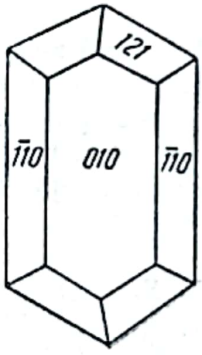


Fig. 185. Cristal de geocronit.

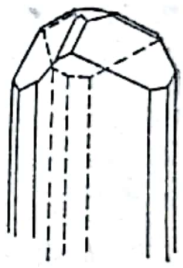


Fig. 186. Cristal de gratonit.

2. Gr. sp. 6,22. Culoare cenuşiu de plumb. Urma neagră. Se formează în filoane hidrotermale.

În România se citează sporadic la Baia Borşa. Se cunoaşte în Peru la Cerro de Pasco şi în Silezia superioară. *Hatchitul*, din Elveţia de la Binnental, este asemănător în forme cu gratonitul.

Polibasit — $9Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ sau $8(Ag,Cu)_2S \cdot Sb_2S_3$. Monoclinic (însă cu unghiuri caracteristice sistemului ortorombic, respectiv pseudo-hexagonal). $a:b:c = 1{,}7309:1:1{,}5796$, $\beta = 90°$. C_{2h}^3; $a_0 = 26{,}17$; $b_0 = 15{,}11$; $c_0 = 23{,}89$ Å; $Z = 16$. Cristale lamelare cu contur hexagonal formate din feţele: (001) (111), $(\bar{2}01)$. Feţele de bază (001) sînt striate triunghiular. Se găseşte şi compact; Clivează după bază (001). Spărtura neregulată. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 6—6,25. Luciu metalic. Culoare negru de fier; pulberea neagră. În lamele subţiri apare transparent şi colorat în roşu brun. Urma neagră pînă la roşu închis.

O parte din Ag este înlocuită prin Cu (8:1), iar Sb prin As pînă la 10%.

La suflător decrepită şi se topeşte uşor. În tub deschis degajă SO_2 şi depune sublimat alb de Sb_2O_3 şi As_2O_3. Pe cărbune se topeşte dînd o aureolă albă care

Scanned with OKEN Scanner

cîteodată are părți galbene (zinc), precum și o globulă metalică, care cu fondanți dă reacțiile cuprului. Cu carbonat de sodiu dă o globulă metalică de argint ce conține cupru.

Se formează prin procese hidrotermale de temperatură joasă, cum se întîlnește de exemplu în România în zăcămintele filoniene din regiunea Baia Mare (la Baia Sprie și Cavnic), alături de proustit, pirargirit, argentit, cuarț, apoi la Roșia Montană alături de blendă pirită, galenă.

Se mai găsește în R.D.G. la Freiberg și Andreasberg; în Cehoslovacia la Joachimov și Pribram; în Mexic la Cuanajuato; în Chile la Tres Puntas (Atacama); în S.U.A. în Nevada (la Comstock-Lode), Idaho, Colorado, Arizona; în Japonia la Ohimato, și în alte locuri.

Pearceit — $9Ag_2S \cdot As_2S_3$. Monoclinic (pseudo-romboedric). Este un arseno-polibazit. Cristalele prezintă același aspect ca și polibasitul, cu care formează probabil cristale mixte. Ceva mai dur decît polibasitul și mai sfărîmicios. Puțin transparent. Urma neagră.

Produs hidrotermal. În România apare în filoane de la Baia Mare (Dealul Crucii), alături de pirargirit, și microscopic la Roșia Montană. Se mai întîlnește în Colorado la Aspen, în S.U.A. la Phillipsburg în Montana, în Chile etc.

Poliargirit — $12Ag_2Sb_2S_3$. Cubic. Prezintă mai ales fețe de cub, octaedru, doecaedru romboidal, trapezoedre. Cristalele sînt foarte mici. Clivează cubic; spărtură neregulată. Maleabil și sectil. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 6,97. Luciu metalic. Culoare gri negru, negru de fier; pulberea neagră. Conține 7,4% Sb, 14,5% S, 78,2% Ag. Pirognostic se comportă ca polibasitul. Se găsește în R.F. Germania la Wolfach.

Ultrabasit — $28PbS.11Ag_2S.\ 3GeS_2.2Sb_2S_3$. Ortorombic. Culoarea și urma gri închis. Durit. 5. Gr. sp. 6.

Se întîlnește în R.D.G. la Freiberg.

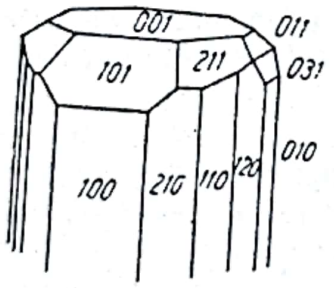


Fig. 187. Cristal de enargit.

Enargit — Cu_3AsS_4 sau $3Cu_2S \cdot As_2S_5$. Cristalizează ortorombic, cu $a:b:c = 0{,}8711:1:0{,}8248$ și cu rețeaua pseudo-hexagonală; C_{2v}^7, cu $a_0=6{,}47$, $b_0=7{,}44$, $c_0=6{,}19$ Å; $Z=2$. Structura asemănătoare cu a wurtzitului. Prezintă cristale cu fețele verticale accentuat striate. Fețele principale sînt (100), (010), (110), (001), (210), (211), și mai ales (011) combinată cu alte fețe (fig. 187). Adesea cristalele sînt maclate prin interpătrunderea a trei cristale după (320) în aparență stelate. De obicei se întîlnește în mase granulare compacte

Scanned with OKEN Scanner

și în rozete. Cîteodată amintește de agregatele de blendă. Clivaj perfect după (110) distinct după (100) și (010), nedistinct după (001). Spărtură neregulată. Durit. 3,5. Gr. sp. 4,4. Luciu metalic. Culoare cenușie de oțel pînă la neagră de fier. Urma cenușie neagră. Slab conducător de electricitate. Opac, transparent în infraroșu.

Conține 32,6% S, 19,1% As, 48,3% Cu. Poate conține Sb pînă la 6,5%, Fe pînă la 5,7 % și în cantități foarte mici Pb, Zn și Ag.

Pe cărbune se topește formînd o aureolă de As_2O_3. Reacționează cu Na_2CO_3 dînd o globulă de cupru. Reacțiile în tub închis și deschis sînt caracteristice As și S. Se dizolvă în HNO_3 cu separare de sulf la suprafață.

Se formează hidrotermal în zăcăminte filoniene de cupru, asociat adesea cu minerale din grupa tetraedritului și cu galenă, pirită etc. Sînt cunoscute pseudomorfoze de tenantit după enargit denumite și „enargit verde". Comparînd compoziția acestor două minerale se constată că în timpul proceselor genetice se produce transformarea grupei As_2S_5 în As_2S_3.

Prin oxidare în zone de alterare pe seama enargitului se formează malachit, azurit, olivenit — $Cu_3As_2O_8Cu\,(OH)_2$ și alte minerale secundare.

În România a fost semnalat în mineralizații hidrotermale la Deva (în volbură) și la Hondol (alături de pirită, pirotină, tenantit, bismutină etc), în reg. Brad la Crăciunești și Bucuresci (alături de blendă, tetraedrit și calcopirită).

Se mai găsește, cu aceeași geneză, alături de calcozină, pirită, bornit, tenantit și altele în Ungaria la Heves, în Austria la Brixlegg, în Jugoslavia la Bor, în S.U.A. în Montana, Utah, Arizona, Colorado), în Peru la Cerro de Pasco, în Chile la Guanco și Chuquicamata, în Argentina la Famatina, în Japonia în mai multe locuri etc.

Cînd este prezent în mari cantități se exploatează ca minereu de cupru și arsen.

Guayacanitul este enargitul numit local, la Guayacana, în Chile. *Claritul* întîlnit în minele Clara, de la Schapbach din R F. Germania este aceeași specie. *Luzonitul*, întîlnit în insula Luzon (Filipine), are o compoziție identică cu a enargitului, arătînd totuși o oarecare diferență în proprietățile fizice. Studiul cu raze „X" arată aceeași structură.

Famatinit — $3Cu_2S \cdot Sb_2S_5$. Este o varietate de enargit cu stibiu (adesea conține numai pînă la 6% Sb), isomorf cu enargitul. Durit. 3—4. Gr. sp. 4,57. Culoare violetă (spre roșu de cupru). Mai puțin răspîndit decît enargitul.

Se întîlnește în Argentina la Sierra de Famatina, în Peru la Cerro de Pasco, în apropiere de Santiago în Chile și în S.U.A. la Goldfield (Nevada).

Sulvanit — $3Cu_2S \cdot V_2S_5$. Cubic. Rețea asemănătoare cu a blendei: $a_0=5{,}38$ Å; $Z=1$. Clivează după (100). Sfărîmicios. Durit. 3,5. Gr. sp. 4,0. Albicios cărte galben deschis de bronz; devine repede gri închis de oțel. Urma neagră. Se întîlnește alături de patronit (singura sulfură de vanadiu cunoscută în mod natural) în Sudul Australiei la Burra (în mine de cupru), în Zair la Kakontwe și Lufundu, în S.U.A. în minele de mercur din Utah, în Siberia la Lebedinoe, Aldan.

Scanned with OKEN Scanner

Epigenit — $4Cu_2S \cdot 3FeS \cdot As_2S_5$(?). Ortorombic. În prisme scurte, asemănătoare cu ale arsenopiritei. Culoare gri de oțel. Se găsește în R. F. Germania la Wittichen.

Stanin — $Cu_2Fe \cdot SnS_4$ sau $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$. Tetragonal-scalenoedric, cu aspect evident pseudocubic. Homeotip cu calcopirita; $a:c=1:0{,}983 \cdot D_{2d}^{11}$, cu $a_0=5{,}47$, $c_0=10{,}74$ Å; $Z=2$. Cristale sînt rare și de dimensiuni mici, cu aspect tetraedric. Adesea se prezintă compact sau în agregate granulare. Macle de obicei prin interpătrundere sau după (111), (100), (001). Clivează foarte greu după (110). Spărtură concoidală sau neregulată. Casant. Durit. 4. Gr. sp. 4,3—4,5. Luciu metalic care dispare repede în spărtură proaspătă. Culoare gri de oțel, ușor măslinie. Pulberea, ca și urma, de culoare neagră. Formează concreșteri orientate cu blenda, calcopirita, fahlerzul.

Conține 27,5% Sn, 29,9% S, 29,5% Cu, 13,1% Fe. Mai poate conține Zn între 3 și 9%, Sb pînă la 3%, Cd pînă la 1,5%, indiu pînă la 2%, adeseori Ag (circa 1%), sau Pb (circa 2%), cînd prezintă interes și ca minereu de Ag.

Pe cărbune se topește greu, prin încălzire puternică lasă un depozit alb de oxid de staniu; după calcinare dă cu fondanții reacțiile Cu și ale Fe, iar cu Na_2CO_3 și $Na_2B_4O_7$ dă globulă de cupru. Este atacat de HNO_3 cu formare de SnO_2 și separare de S; soluția devine albastră.

Geneză hidrotermală, de obicei de temperatură înaltă, cum se întîlnește în R.D.G. la Freiberg, Zinnwald și în alte părți. În rare cazuri este de temperatură scăzută, iar alte ori este în legătură cu pegmatite. În zonele de oxidare dă naștere la limonit și casiterit (alteori la mase spongioase sau colomorfe de casiterit).

În România a fost întîlnit sub formă microscopică în lentilele de cuarț aurifer de la Valea lui Stan în gnaisele de Cozia și în mineralizația cupriferă de la Hondol alături de enargit, tetraedrit, calcopirită, blendă etc.

Cu aceleași geneze se găsește în mai multe locuri din Cornwall, în insula Tasmania la Zeehan și în estul Siberiei. Cînd Fe este substituit cu Zn se numește *koesterit*.

Bolivianitul este o numire locală dată staninului întîlnit sub formă de vinișoare în pegmatitele din Bolivia (Ahata, Potosi etc.).

Argyrodit — $4Ag_2S \cdot GeS_2$ sau Ag_8GeS_6. Forma cubică cu $a_0=21{,}11$ Å, iar forma ortorombică cu $a_0=14{,}96$, $b_0=12{,}24$, $c_0=6{,}82$ Å; $Z=4$. Cristale foarte mici, grupate în granule după (111) și după (110). Se întîlnește și în mase compacte cu aspect reniform. Fără clivaj. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,2. Luciu metalic. Culoare gri de oțel, pe spărtură proaspătă cu nuanțe violet roșietice. În secțiuni lustruite cîteodată apare anizotrop, format din multe lamele de maclă.

Conține 76,5% Ag, 6,5% Ge, 17% S. În tub închis dă sublimat negru. Pe cărbune se topește la o granulă mai întîi albă, care apoi devine gălbuie.

În România a fost semnalat în legătură cu procesele hidrotermale la Hondol (pîrîul lui Avram) alături de pirotină și enargit. A fost semnalat și în reg. Brad (la Bucuresci), dar este posibil ca acesta să fie canfieldit (v. m. departe), alături de calcopirită, blendă etc.

Scanned with OKEN Scanner

Se mai întîlneşte în R.D.G. la Freiberg, în Bolivia aproape de Colquechaco (canfieldit) şi în Argentina la Pirquitas.

Canfieldit — $Ag_8(Sn, Ge)S_6$ sau $4Ag_2S \cdot SnS$. Cubic, adesea cu forme octaedrice, la care se mai adaugă şi feţe de (110); Maclează după legea spinelului. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,28. Luciu metalic. Culoare închisă.

În România a fost semnalat în reg. Brad la Bucureşci (posibil argirodit, v.m. sus) asociat cu blendă, calcopirită, pirită.

Asociat cu argirodit se întîlneşte în Bolivia la Aullagas lîngă Chayanta. Multe minerale considerate drept brongniartit (v. diaphorit) s-au dovedit a fi canfieldit.

Teallit — $PbS \cdot SnS_2$ sau $PbSnS_2$. Ortorombic, cu $a_0=4,05$, $b_0=4,29$, $c_0=11,35$ Å; $Z=2$. Concrescut cu herzenbergit (SnS ortorombic pseudotetragonal). Se întîlneşte sub formă de foiţe îndoite şi în cristale slab dezvoltate. Durit. 1—2. Gr. sp. 6,4. Clivează şi prezintă plane de translaţie după (001). Luciu metalic. Culoare gri; urmă neagră. În urma alterării dă naştere la pulbere de casiterit în parte şi galenă.

Se întîlneşte în Bolivia în minele de argint de la Santa Rosa şi la Montserrat şi în estul Siberiei. *Pufahlitul* sau *zinctealitul* menţionate în Bolivia (Pazña) este probabil o varietate.

Francheit — $5PbS \cdot 2SnS_2 \cdot Sb_2S_3$ sau $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$, cu ceva germaniu (0,1%). Monoclinic, pseudotetragonal. Se întîlneşte în mici tablete sau sub forme rotunjite, cu structură radiară şi tabulară. Clivează bine după (001). Durit. 2. Gr. sp. 3,5—5,9. Culoare gri de plumb, negricioasă. Structural se aseamănă bine cu lengenbachitul. Se întîlneşte în Bolivia în minele stanifere de la Poopó şi Las Animas.

Cilindrit — $6PbS \cdot 6SnS_2 \cdot Sb_2S_3$ sau $Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$. Sistemul de cristalizare necunoscut. Se întîlneşte sub forme cilindrice sau sub formă de pojghiţe, agregate de culoare cenuşiu închis de plumb cu luciu metalic puternic. Se pare că prezintă o celulă cubică, cu $a_0=5,8$ Å. Durit. 2,5. Gr. sp. 5,4. Se întîlneşte în Bolivia în mina Santa Cruz, lîngă Poopó şi în alte zăcăminte.

Scanned with OKEN Scanner

8. Haloide .

8.1. Cloruri, Bromuri, Ioduri, Fluoruri

Mineralele acestei clase sînt, din punct de vedere chimic, săruri derivate de la acizii halogenilor (HF, HCl, HI, HBr), adică fluoruri, cloruri, ioduri, bromuri. În afară de aceste săruri simple se mai găsesc şi săruri hidratate, precum şi compuşi mai complecşi care conţin oxidril (OH), oxigen $(O)^{-2}$, radicali de tipul $(SO_4)^{-2}$ sau de tipul $(IO_3)^{-}$. Aceşti compuşi oxihalogenaţi sînt consideraţi drept forme de tranziţie spre compuşii tipici oxigenaţi. Mineralele din această clasă posedă în cea mai mare parte legături heteropolare tipic ionice. Din această cauză proprietăţile lor diferă de proprietăţile elementelor şi sulfurilor.

Elementele care formează asemenea combinaţii chimico-structurale sînt situate în partea stîngă a sistemului periodic, mai des în coloanele I şi II. Compuşii halogenaţi ai metalelor grele dau naştere la structuri cu legături homeopolare (covalente) sau cu legături de tranziţie cu proprietăţile corespunzătoare.

Mineralele cu legături ionice apar în general transparente, incolore, uneori allocromatice, cu indici de refracţie mici şi prin urmare cu luciu sticlos slab. Au greutate specifică mică şi solubilitate foarte mare în apă. Sărurile care au în reţea cationi grei (Cu,Ag) au o puternică tendinţă de polarizare. Genetic se constată că în cursul proceselor magmatice nu se creează condiţii care să favorizeze concentrarea acestor elemente în cantităţi mai însemnate: fluorul şi clorul, existente în unele minerale magmatice, nu se găsesc decît doar ca anioni suplimentari în unele minerale, în special în unii silicaţi şi fosfaţi (de obicei în urma unui metasomatism de contact şi în pegmatite).

Hidrotermal se întîlnesc de multe ori fluorura de calciu (fluorina) şi uneori fluoruri de aluminiu. Nu se întîlnesc însă cloruri, decît cu excepţii sub formă de cristale microscopice, de exemplu NaCl, incluse în cuarţ şi galenă. Cloruri se mai pot forma în fazele fumaroliene la degazeificare magmatică (sublimare).

Importante cantităţi de NaCl şi mai rar compuşi halogenaţi de K, Mg, şi alte metale se formează în condiţii exogene, în lagune, împreună cu sulfaţi, uneori cu boraţi sau cu alţi compuşi solubili în apă.

Floruri se găsesc în cantităţi mici în depozite salifere. Apele mărilor şi ale oceanelor sînt cele mai bune colectoare ale clorurilor dizolvate. După caracterele lor chimico-structurale mineralele acestei clase se clasifică astfel:

Scanned with OKEN Scanner

— Cloruri, bromuri, ioduri, fluoruri anhidre sau simple în care raportul metal la halogen=1:1, 1:2 etc.

— Oxicloruri, oxifluoruri.

— Cloruri, fluoruri hidratate.

Desigur că şi în cadrul acestor clase se pot face divizări şi subdivizări, fie după raportul metal la halogen, fie după natura anionului sau a cationului, fie după tipurile de modificaţii structurale.

Calomel — HgCl. Patratic (tetragonal); D_{4h}^{17}, $a:c=1:1{,}722$; $a_0=4{,}46$, $c_0=10{,}31$ Å; $Z=4$. Cristalele sînt mici mai ales cu feţele (110) (100), precum şi diverse piramide. Se cunosc forme foarte complicate (fig. 188) în care predomină piramida (110) sau feţele (221), (331) şi chiar (558).

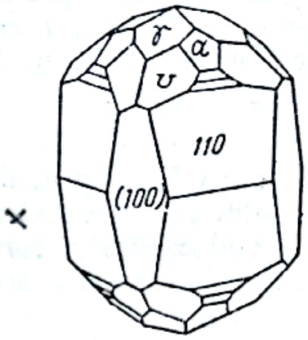


Fig. 188. Cristal de calomel.

Clivează după (100) şi (111). Durit. 1—2. Gr. sp. 6,4—6,5. Culoare gri sau alb-gălbui (chiar gri-gălbui). Luciu adamantin. Dispersia şi indicele de refracţie foarte mari: $n_0=1{,}973$, $n_e=2{,}656$. Conţine 84,96% Hg şi 15,04% Cl.

În tub închis se volatilizează fără a se topi, şi se condensează pe pereţii reci ai tubului sub forma unui sublimat alb. Cu carbonat de sodiu dă un sublimat de mercur metalic. Pe cărbune se volatilizează şi colorează cărbunele în alb. Insolubil în apă şi HNO_3; solubil în apă regală. Cu alcaline devine negru.

Este de origine secundară, frecvent asociat cu cinabru şi mercur nativ. Se găseşte în R.F. Germania la Moschellandsberg, în Jugoslavia în minele de mercur de la Idria şi la Avala lîngă Belgrad, în Spania la Almaden şi Ciudad Real, în Cehoslovacia la Horzovice, în S.U.A. (Texas), în Mexic.

Iodura de mercur — HgI este o varietate de calomel cu iod, care apare sub formă de cruste de culoare roşie-verzuie în Australia la Broken Hill.

Kleinit $[Hg_2N](Cl,SO_4)\cdot H_2O$. Hexagonal; D_{6h}^4, cu $a_0=13{,}56$; $c_0=11{,}13$ Å. Durit. 3. Gr. sp. 8. Luciu adamantin $n_0=2{,}18$. Cristalele sînt scurt prismatice. Clivează după bază. Culoare galben sau oranj, dar se închide la o expunere de durată la lumina zilei. Peste 130°C uniax (+); la temperatură ordinară pare să fie biax (probabil triclinic, cu $\beta=2{,}18$). Volatil. Se întîlneşte în Texas la Terlingua.

Mosesit — $[Hg_2N](Cl,SO_4,MoO_4,CO_3)+H_2O$ (asemănător oarecum cu kleinitul). Cubic, cu $a_0=9{,}52$ Å; $Z=8$. Se prezintă sub forma de mici cristale octaedrice. Macle asemănătoare cu ale spinelului. Culoare galbenă. Durit. 3,5.

Gr. sp. 7,6. $n=2,06$. La temperatura ordinară pare să prezinte birefringenţă. Se întîlneşte în Texas la Terlingua şi în mai multe locuri din Mexic, mai cu seamă la Huahuaxtla.

Nantokit — CuCl. Cubic cu $a_0=5,42$ Å (preparatul artifical octaedric). Se întîlneşte granular, masiv. Clivează după feţele de cub. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 4,14. Luciu adamantin. $n=1,93$. Culoare deschisă sau chiar albă. Prin oxidare trece în atacamit. Se întîlneşte în Chile la Nantoko şi în Australia la Broken Hill.

Marshit — CuI. Cubic, cu $a_0=6,06$ Å. Formează cristale mici tetraedrice de culoare brună uleioasă şi cu indicele de refracţie $n_{Na}=2,346$. Clivează după feţele dodecaedrului romboidal. Durit. 2,5. Gr. sp. 5,6—5,9. Se întîlneşte în zăcămintele de plumb de la Broken Hill (Australia) şi în Chile la Chuquicamata. Este izotip cu miersitul (v. m. departe), aflat în aceleaşi zăcăminte, dar are culoare galbenă deschis.

Miersit — α-AgI, cu puţin cupru, din care cauză i se atribuie, uneori şi formula $4AgI \cdot CuI$. Cubic cu aspect tetraedric. $n=2$. Durit. 2—3. Gr. sp. 5,64. Clivează după feţele dodecaedrului romboidal. Este dimorf (AgI-hexagonal hemimorf). Se întîlneşte în frumoase cristale galbene în Australia la Broken-Hill.

Cuproiodargirit găsit în Peru la Huantajaya şi *cuprobromitul* (CuBr, încă nu prea bine cunoscut), aparţin seriei de minerale nantokit-miersit.

Sare gemă (Halit) — NaCl. Cubic O_h^5-$Fm3m$, cu $a_0=5,6404$ Å (5,628 kx); $Z=4$ (fig. 189). Prezintă feţele cubului şi rar ale octaedrului. Cristalele pot avea feţe sub forma de tremii (fig 190.). Adesea apar striate sau curbate.

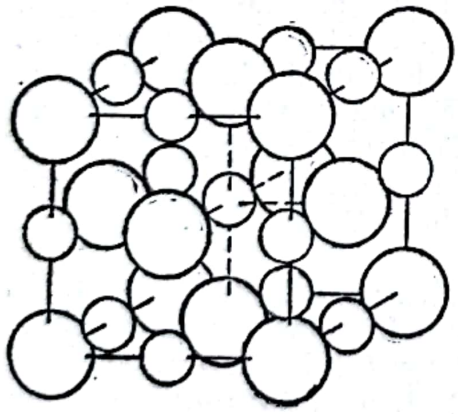


Fig. 189. Structura cristalului de sare gemă.

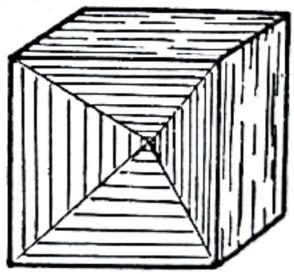


Fig. 190. Cristal de sare gemă cu feţele în tremii.

Clivează perfect după (100). Prezintă, la fel ca toate mineralele care au structura ei, plane de translaţie. Se poate găsi masivă, compact granulară şi adesea columnară. Cînd este curată apare incoloră şi transparentă, dar poate fi colorată în gri, galben, roşu, cîteodată verde-violet sau chiar albastră. De obicei culorile sînt date de incluziunile pe care le conţine mineralul: culorile,

Scanned with OKEN Scanner

cenuşiu sau brun, sînt date de impurităţi de argilă sau bitumene; culoarea galbenă pînă la cea roşcată se datorează impurităţii de oxizi de fier; culoarea albastră s-ar datora, după unii, dispersiei fine de sodiu metalic coloidal în reţeaua NaCl; după alţii culoarea albastră sau violetă ar fi rezultatul unei bombardări a ionilor de Na din reţeaua mineralului cu particule electronice (β) provenite din dezintegrarea radio-potasiului şi rubidiului aflate de obicei în zăcămintele care, pe lîngă sare gemă, conţin şi minerale de potasiu. Unele din aceste colorații dispar prin încălzire. Luciu sticlos şi gras pe porţiunile dizolvate. Diatermană în cel mai înalt grad. Spărtură concoidală. Gust sărat. Conductivitate electrică slabă. Solubilă în apă. Durit. 2,5. Gr. sp. 2,1—2,6 (la cristalele curate=2,16). Higroscopică. La suflător decrepită mai întîi şi apoi se topeşte.

Conţine: 39,36% Na şi 60,64% Cl. Mai poate conţine: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$.

La suflător se topeşte uşor (800°C). De obicei decrepită şi colorează flacăra în gălbui. În soluţia acidulată cu HNO_3 formează cu $AgNO_3$ un precipitat alb spongios de AgCl.

Genetic zăcămintele de sare sînt mai totdeauna în legătură cu procesul de concentrare a apelor marine şi lagunare cu regim de ariditate accentuat. Subordonat sarea gemă se mai poate forma şi prin sublimare pe cratere sau în crăpăturile lavelor vulcanice. Pe această cale pot rezulta amestecuri izomorfe de sare gemă cu silvină (KCl), datorită temperaturii ridicate. Sistemul NaCl-KCl poate da naştere la serii de cristale mixte (soluţii solide) cu miscibilitate variabilă la temperaturi peste 500°C, în timp ce la 20°C fenomenul este practic nul.

Sarea gemă se mai poate forma în regiuni deşertice, în aşa-numitele „saliere" reprezentate prin eflorescenţe de săruri. Aceste depuneri au viabilitate numai în epocile secetoase, în cele ploioase dispărînd prin dizolvare.

Sarea gemă se prezintă de obicei în mase monominerale, alteori împreună cu anhidrit şi gips, în argile salifere din formaţiuni geologice aquitaniene şi tortoniene. Aşa se găseşte în România constituind zăcăminte mari, exploatabile, dispuse în două zone: una subcarpatică, care începe din Bucovina (de la Cacica) şi se continuă pînă în Oltenia (la Ocnele Mari), şi alta intracarpatică (începînd din regiunea Sighetului şi continuîndu-se prin Odorhei, Turda, Dej).

Sub formă de eflorescenţe se găseşte pe malurile Mării Caspice, în deşerturile Africii, în Chile etc. În fine se găseşte în soluţii şi în izvoarele sărate.

Bine cristalizată şi în mari depozite se găseşte: în Anglia la Northwich; în nord-estul Spaniei la Cardona; în Polonia la Wieliczka şi Bochinia; în R.D.G. la Stassfurt lîngă Magdeburg; în Austria la Salzburg, Hallstadt, Hallein, Ische şi Ausee; în U.R.S.S. la Slaviansk-Artemovsk, Ileţkaia Zascita, Solikamsk, Baskunciak etc.; în India se găsesc depozite enorme la Pundjab; în China, în Peru, Columbia; în Statele Unite, se găseşte, de asemenea în multe regiuni, între care în statele New York, Ohio, Washington, Virginia, Kansas, Louisiana, Nevada, Utah, Arizona. În Canada la Lacul Huron ş.a. etc.

Sarea gemă are întrebuinţări foarte variate: în alimentaţie, în industria chimică, la fabricarea HCl, clorului, sodei şi sodei caustice, a sodiului metalic etc.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrohalit (criohalit) $NaCl \cdot 2H_2O$ se formează cîteodată la o răcire puternică din izvoare sărate.

Huantajayit — 20NaCl · AgCl (cu 3—11% AgCl.) Se întîlneşte în mici cristale cubice şi sub formă de încrustaţii. Durit. 2. Culoare albicioasă slab palidă. Se întîlneşte alături de clorargint, embolit şi atacamit. Se dizolvă în apă cu separare de AgCl într-o soluţie lăptoasă.

Se întîlneşte în Peru la Huantajaya şi în Chile la Tarapaca.

Villiaumit NaF. Cubic, cu a_0=4,63 Å. După o observaţie optică atentă pare tetragonal. De obicei se prezintă în mici granule de culoare roşie-carmin. Anomal birefringent şi pleocroic. Încălzit la 300°C devine izotrop. Durit. 2. Gr. sp. 2,8. n=1,33. Se găseşte în sienite nefelinice din Arhipelagul Los (Africa de Vest).

Carobbiit — KF. Cubic cu a_0=5,40 Å, n=1,362. Culoare albă, găsit în druzele din craterul Vezuviului.

Silvina — KCl. Cubic, cu a_0=6,29 Å. Se aseamănă cu NaCl. Prezintă de obicei forma de cub (100) combinat cu feţele octaedrului (111). Pe cristalele de la Kalusz (Galiţia) se găsesc pe lîngă aceste forme şi 2 tetrahexaedri, 6 ikositetraedri, 1 trioctaedru şi 6 hexoctaedri. Se poate prezenta şi în agregate masive; mai rar în agregate radiare, cu luciu sticlos. Clivează bine după (100). Spărtură neregulată. Durit. 2. Gr. sp. 1,9—2. De obicei incoloră, însă poate fi albăstruie, gălbuie-roşietică sau verzuie. Transparentă sau tulbure, cu n=1,410. Diatermană. Gust sărat amar. Solubilă în apă. Conţine 52,46% K şi 47,54% Cl. Mai conţine NaCl în mici cantităţi, Fe_2O_3, KBr (0,1%) Rb, Cl, CsCl sau $MgCl_2$ şi incluziuni lichide sau gazoase printre care N, CO_2, H, CH_4 şi He (produs al dezintegrării radioactive).

La suflător se topeşte uşor, colorînd flacăra în violet.

Se formează, ca şi sarea gemă, în lacuri sărate însă la sfîrşitul evaporării apelor marine (prezenţa ei dovedind că evaporarea în regim arid a fost integrală). Mai poate să ia naştere şi prin transformarea diagenetică a carnalitului (eliminarea $MgCl_2$), aşa cum se dovedeşte a se fi format în marele zăcămînt din U.R.S.S. de la Solikamsk. În fine poate să rezulte ca produs de sublimare pe pereţii coşurilor vulcanice sau în fisurile lavelor răcite, aşa cum se întîlneşte la Vezuviu.

În România s-a găsit în zona flişului în regiunea Tîrgu-Ocna la Găleanu (în asociaţie cu sarea gemă, carnalit, kainit, kieserit, picromerit) şi în alte locuri ale acestei zone.

Se mai găseşte în R.D.G. la Stassfurt, Leopoldshall (*leopoldit*); la Kalusz în Galiţia amestecată adeseori cu sare gemă colorată în albastru; în Franţa (Alsacia), în Spania aproape de Barcelona.

O mare parte a sărurilor de potasiu este folosită ca îngrăşăminte, apoi în industria chimică la prepararea sărurilor de potasiu (cu variate aplicaţii în medicină, pirotehnie, fotografie etc.). Varietăţile transparente de silvină se folosesc la confecţionarea prismelor pentru spectroscopie. Radioactivitatea

Scanned with OKEN Scanner

potasiului permite utilizarea cu succes a prospecțiunii radioactive în orizontarea zăcămintelor.

Salmiac — NH_4Cl. Cubic, giroedric; O^1, cu a_0=3,87 Å; Z=1. La temperatura ordinară posedă rețea de tipul cesiului. Prezintă fețele (111), (311), (303) și (211), apoi de hexakisoctaedrului (321), precum și combinațiile de fețe de cub, dodecaedru romboidal, trapezedru. Fețele (311) apar adesea striate, imprimînd cristalului un aspect tetragonal. Cristalele artificiale prezintă alături de fețele (211) și pe ale giroedrului (943), fig. 191. Se găsește și sub formă de cruste stalactitice și cu aspect pămîntos sau reniform. Clivează după fețele de octaedru. Este moale și elastic. Durit. 1—2. Gr. sp. 1,5—1,6. n=1,639. Incolor, gălbui sau colorat în brun de $FeCl_3$. Solubil în apă. Încălzit în tub se volatilizează fără a se topi.

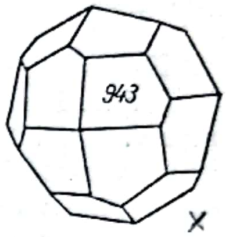


Fig. 191. Cristal de salmiac.

Conține 66,26% Cl și 33,74% NH_4.

Topit cu Na_2CO_3 dezvoltă amoniac. Perla cu sare de fosfor încărcată cu oxid de cupru colorează flacăra în verde albastru.

Se formează în jurul vulcanilor, în cratere și în lave, ca de ex. la Etna, insula Vulcano, Vezuviu, Stromboli, insulele Sandwich. Se mai găsește și în apropierea minelor de cărbuni incendiate, ca de ex. în R.F.G. la Duttweiler lîngă Saarbrücken și la Oberhausen lîngă Ruhrort, precum și în depozitele de Guano din insulele Chincha.

Asemănător cu salmiacul se mai pot întîlni minerale de amoniu cu Br și I, respectiv *bromamoniu* și *iodamoniu*.

Cerargirit (kerargirit) — AgCl. Cubic, cu structură asemănătoare cu a NaCl; a_0=5,55 Å. De cele mai multe ori prezintă chiar forma cubică, pe lîngă care se mai găsesc: dodecaedrul romboidal, octaedrul, trioctaedrul (221), trapezoedrul (211). Cristalele sînt mici, cîteodată izolate, alteori reunite în grupe. Macle după (111). Culoare albă, gri, verzuie, albăstruie sau violet. La lumină devine mai întîi cenușiu-violet, cu timpul devine chiar negru. Transparent. Luciu adamantin în cristale, sau gras în masele criptocristaline compacte. n=2,07. De obicei se întîlnește în mase compacte, columnar sau în cruste. Moale; se poate tăia cu cuțitul. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 5,31—5,60.

Conține 75,27% Ag și 24,73% Cl. Unele varietăți mai conțin Hg; de ex. cerargiritul din Chile de la Cerro de Caracdes conține 2,20% Hg, iar altul de la Copiapo 1,31% Hg. Poate conține și oxid de fier și alte impurități.

În tub închis se topește fără să se descompună; pe cărbune se topește la 450—500°C lăsînd o globulă metalică de argint. În soluție alături de zinc metalic este redus la argint metalic. Perla cu sare de fosfor saturată cu oxid de cupru colorează flacăra în albastru intens. Insolubil în acizi; solubil în amoniac.

Formarea sa este în legătură cu procesele de oxidare din zonele de alterare ale zăcămintelor de Ag și Pb. În această situație cerargiritul rezultă în urma unui proces de reacție efectuat între mineralele de argint și apele de infiltrație

Scanned with OKEN Scanner

care conţin clor. Este semnalat şi în regiuni cu climă aridă. Sînt cunoscute şi pseudomorfoze după argint nativ.

În România a fost semnalat sub denumirea de „kerat" la Ormindea şi Sălişte în regiunea Brad, şi îndoielnic la Rodna-Năsăud.

Rareori cristalizat, de cele mai multe ori în mase compacte, însoţind alte minerale de argint. Se găseşte în cantităţi mari în Peru, Bolivia, Chile (Atacama), unde se găseşte împreună chiar cu argint nativ; în R.D.G. în minele de la Freiberg; în U.R.S.S. la Mihailovsk, în Kazahstan; în Norvegia la Kongsberg; în Statele Unite (în Colorado, Arizona, Idaho, Utah); în Mexic etc.

Embolit — Ag(Cl,Br) cu raporturi variabile între Cl şi Br. Cubic, cu a_0= =5,77 Å. Prezintă mai ales feţele (100), (111) şi (110). De obicei se întîlneşte masiv. Durit. 2. Gr. sp. 5,8—6. Culoare galbenă pînă la măsliniu-verde; unele varietăţi care conţin succin tind la o culoare cenuşie. n=2,25. Proprietăţile sînt variabile cu raportul Cl/Br, dar adesea sînt acelea ale bromurii de argint pure. Cînd se întîlneşte masiv este amestecat cu mai multe produse de alterare.

Are importanţă locală. Se întîlneşte în mari cantităţi în Chile la Chañarcillo, în S.U.A., în Mexico la San Onofre, în Nevada la Tonopah, în Colorado la Leadville, în Arizona, în Australia la Broken Hill etc.

Bromyrit — AgBr. Cubic. Gr. sp. 5,8—6. Culoare galben-cărămizie pînă la galben de succin. n=2,25. Se întîlneşte în S.U.A. în Mexic şi în Chile.

Iodobromit — 2AgCl · 2AgBr · AgI sau **Ag(Cl,Br,I)**. Cubic. Gr. sp. 5,713. Culoare galben de sulf-verzuie. n=2,2. Se prezintă în cristale de dimensiuni mici dar frumoase, în R. F. Germania la Dernbach, apoi în Australia la Broken Hill şi în Chile.

Iodargirit (Iodyrit) — AgI. Hexagonal-hemiomorf; C_{6v}^4, cu a_0=4,59, c_0= =7,50 Å. c_0/a_0=1,635; Z=2. Prezintă mai ales feţele $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, (0001). Cristalele din New York de la Goldfield au feţe numeroase. Adesea se prezintă sub formă de foi îndoite. Clivează bine după (0001). Durit. 1—1,5. Gr. sp. 5,7. Culoare cenuşiu-perlos pînă la galben de lămîie. Luciu gras. Urmă lucitoare. Transparent: n_0=2,21. Optic (+). Se topeşte uşor şi la 146°C trece într-o modificaţie cubică de culoare roşie.

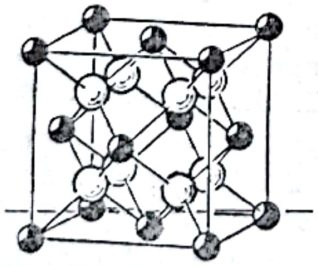


Fig. 192. Structura cristalului de fluorină.

Se întîlneşte în Mexic la Mazapil; în Chile la Arqueros şi Chañarcillo; în S.U.A. la Tonapah (în Nevada); în Australia la Broken Hill. S-a preparat şi artificial.

Varietatea cu mercur de forma (Ag,Hg)I, numită *tocornalit*, a fost întîlnită în Chile la Chañarcillo.

Flourina — CaF_2. Cubic; O_h^5 — $Fm3m$, cu a_0=5,46 Å; Z=4. Reţeaua aparţine unui cub centrat pe feţe (fig. 192), cu numerele de coordinare 8 pentru

Scanned with OKEN Scanner

Ca şi 4 pentru F. Ionii de Ca^{2+} sînt dispuşi în colţurile şi în centrul feţelor. Prezintă mai ales feţele (100), apoi (111), (110), (101) care sînt adesea în combinaţie între ele, precum şi feţele: (211), (310), (421) (fig. 193). Se cunosc mai mulţi trioctaedri, 8 tetrakishexaedri (210), 5 icositetraedri (211) şi (311), 7 hexakisoctaedri (421). Feţele de (100) sînt de obicei strălucitoare, cele de (111) fumurii şi mate. Cristalele sînt adeseori foarte mari, bine determinate

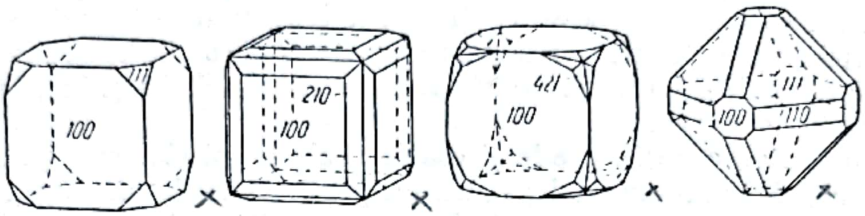


Fig. 193. Cristale de fluorină cu diferite combinaţii de feţe.

şi foarte frumoase; cîteodată apar pe feţele de cub fie forme de (111) şi (110), fie forme de coroziune care reprezintă feţele unui icositetraedru, iar alteori combinaţia acestuia cu (310). S-au mai recunoscut şi alte forme. Macle frecvente prin penetraţia a doi cubi (fig. 194), în care unul apare întors cu 60° în jurul diagonalei comune. Feţele cubului sînt mai totdeauna striate şi reprezintă nişte piramide turtite, care sînt feţele unor tetrahexaedre (32.1.0). Clivează bine după feţele octaedrului (111).

De multe ori se prezintă sub formă de concreţiuni, compuse din benzi de culori diferite ca la calcedonie sau ca la agat ce alternează între ele: albe, verzi, violete, cu contururi foarte variate, care apar mai ales cînd substanţa este diferită. Adesea se poate întîlni şi radiară sau în mase pămîntoase. Pseudomorfoze după mai multe minerale.

Durit. 4. Gr. sp. 3,1—3,2. Poate fi, mai rar, incoloră sau colorată în galben de miere, verde, violetă, albastră. Cîteodată prezintă în interior o culoare, iar la exterior alta. Cauza acestor variate culori încă nu se cunoaşte prea bine, dar se bănuieşte că cea violet-albăstruie se datoreşte radiaţiilor radioactive. Luciu sticlos şi puţin gras. $n=1{,}434$. Fluorescentă, mai ales varietatea denumită *clorofan*, a cărui culoare variază pe acelaşi eşantion după cum este examinat (prin transparenţă sau reflexie), putînd fi violet şi verde sau albastru şi verde. Culorile fluorinei pot să dispară prin încălzire, devenind alb-transparentă, dar revin prin expunere în faţa radiaţiilor X. Este termoluminiscentă. De multe ori cristalele conţin incluziuni de sulfură de cupru, pirită, marcasită, galenă şi alte minerale. Cristalele incolore pot deveni violete prin acţiunea vaporilor de Ca metalic şi a descărcărilor electrice.

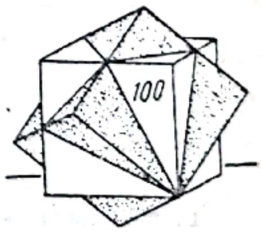


Fig. 194. Macla fluorinei.

Conţine: 51,15% Ca şi 48,85% F.

Încălzită în tub decrepită, de multe ori foarte tare, devine fluorescentă şi apoi se topeşte pe margine într-o substanţă opacă, infuzibilă, care se comportă ca şi CaO; dacă se adaugă gips devine fuzibilă, dînd o perlă incoloră care prin răcire se opacizează. Topită cu sarea de fosfor în tub închis dezvoltă

Scanned with OKEN Scanner

HF. Acidul sulfuric o atacă uşor, dezvoltînd HF. Acizii azotic şi clorhidric o atacă mai greu.

Geneza sa este legată în principal de procese hidrotermale, ea formînd ganga unor filoane, în special a celor cu casiterit sau a unor filoane galenifere. Poate rezulta şi prin procese pegmatit-pneumatolitice însoţind mineralizaţii stanifere şi pe cele cu bor (turmalină, topaz, lepidolit etc.). Mai rar apare prin procese diagenetice în unele roci calcaroase, avînd probabil o origine organică (provenind din oase, dinţi etc.). Uneori se întîlneşte şi sub formă de neoformaţiuni pe cristalele de goethit stalactitic, mai ales în zona de oxidare a zăcămintelor de minereuri. Foarte rar poate fi întîlnită şi în roci miarolitice de natură magmatică.

În România apare în geode şi diaclaze ale granitelor cu egirin şi riebekit din regiunea Măcin, sau în legătură cu porfirele de la Boclugea şi Somova. Ca mineral de gangă se cunoaşte în filoane cu pirită, galenă, blendă, calcopirită etc. de la Tulgheş (pîrîul Popii). În regiunea Moldova Nouă (la Oraviţa) cît şi la Băiţa apare în mase compacte sau sub forma unor octaedri sau cubi uneori frumos coloraţi. În regiunea Baia Mare, însoţind mineralizaţiile polimetalice, apare la Baia Sprie şi mai ales la Cavnic unde au fost găsite agregate sferoidale incolore sau violacee pe calcit. În regiunea Brad apare uneori în legătură cu mineralizaţii aurifere.

Formînd ganga filoanelor metalifere, mai ales a casiteritei şi galenei, de multe ori întovărăşind baritina, calcitul, cuarţul, se mai găseşte în Anglia la Cornwall şi Northumberland, unde se găsesc cele mai frumoase cristale; în R.D.G. la Freiberg; în Norvegia lîngă Kongsberg (varietăţi necolorate); în Elveţia în dolomite din reg. St. Gothard la Chamounix şi Brienz (cristale octaedrice de culoare roz). În S.U.A. se găseşte în mai multe zăcăminte din statele Maine, Massachusetts, Connecticut (varietatea *clorofan*), Kentuky, Missouri, Ohio, Colorado; în Arizona şi lîngă Lacul Superior se găsesc cristale mari cubice de culoare violet-ametist. În U.R.S.S. la Kalangui (Transbaicalia); la Rotovka în regiunea Moscovei s-a întîlnit o varietate pămîntoasă de natură sedimentară în calcare dolomitizate numită *ralovchit*.

Se întrebuinţează la prepararea HF, ca fondant pentru unele minerale de plumb şi cupru cu gangă cuarţoasă. În timpul din urmă se utilizează mult în electrometalurgia aluminiului. Varietăţile concreţionate colorate frumos sînt întrebuinţate la confecţionarea diverselor obiecte de ornamentaţie. Se mai întrebuinţează la prepararea sticlei opalizate (pentru globuri), în industria optică la fabricarea lentilelor, în industria ceramică etc.

Yttrofluorit — CaF_2 la care se adaugă YF_3 pînă la 50%. Cubic. Prezintă aceeaşi structură cu a fluorinei. Se poate întîlni în mase granulare. Clivaj neperfect după (111). Durit. 4,5. Gr. sp. 3,55. Culoare galbenă, pînă la brună cu nuanţa verzuie. $n=1{,}46$. Se întîlneşte în nordul Norvegiei în pegmatitele de la Hundholmen şi la Tysfiord, în SW Africii la Klein Spitz-Kopje.

Yttrocerit — CaF_2 cu un conţinut variabil de $(Y, Ce)F_3$. Poate să conţină pînă la 55% CeF_2, ceva Er şi apă. Se prezintă masivă, se desface în mase granulare sau pămîntoase. Durit. 4—5. Gr. sp. 3—4. Culoarea albastru-

Scanned with OKEN Scanner

violet, verde, roşu-brun. $n=1{,}434$. Se întîlneşte în Suedia la Falun, în S.U.A. în distr. Sussex din New Jersey, la Warwick şi la Edenville în New York.

Zamboninit — $CaF_2 \cdot 2MgF_2$. Ortorombic. Se prezintă în fine fibre radiare albe. Biax (+). $n=1{,}405-1{,}411$. Fibrele arată o extincţie paralelă. Gr. sp. 2,98—3. S-a întîlnit în Sicilia la Monti-Rossi şi Etna ca rezultat al unor acţiuni fumaroliene în crăpăturile lavei.

Sellait — MgF_2. Tetragonal (fig. 195). Prezintă reţeaua rutilului, cu $a_0=4{,}65$, $c_0=3{,}07$ Å; $Z=2$. Clivează după (100) şi (110). Incolor, luciu sticlos, transparent. Durit. 5. Gr. sp. 3. $n_0=1{,}379$; $n_e=1{,}389$. Optic (+). S-a întîlnit în Franţa (lîngă Montiers-Savoia) în morenele unui gheţar şi în Italia la Vezuviu. A fost semnalat în săruri de potasiu din R. F. Germania, în mineralizaţii e staniu din U.R.S.S. de la Nercinsk. *Belonesitul* este aceeaşi specie minerală.

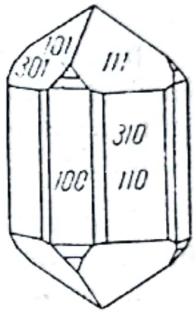


Fig. 195. Cristal de sellait.

Cotunnit — $PbCl_2$. Ortorombic. D_{2h}^{16}, cu $a_0=4{,}53$, $b_0=7{,}63$, $c_0=9{,}05$ Å; $Z=4$. Apare în mici cristale albe aciculare după [100], alteori tabulare. Se întîlneşte şi în mase compacte, cu aspect spongios. Clivează perfect după (001). Durit. 2. Gr. sp. 5,9. Luciu adamantin. Culoare albicioasă sau gălbuie. $n_x=2{,}20$, $n_y=2{,}22$, $n_z=2{,}26$. Planul axelor optice (010). Optic (+). Se topeşte uşor.

Este un produs fumarolian întîlnit la Vezuviu şi de asemenea în R.F.G. în minele Cristian Levin lîngă Essen, format prin influenţa soluţiilor acide bogate în NaCl asupra cristalelor de galenă. Formează astfel concreşteri orientate. Există relaţii structurale între cotunnit, matlockit şi bismoclit. A fost citat de asemenea în Chile la Tarapaca.

Pseudocotunnit-K_2PbCl_4, cristalizînd de asemenea ortorombic s-a întîlnit la Vezuviu.

Matlockit — PbFCl. Tetragonal; D_{4h}^7, cu $a_0=4{,}10$, $c_0=7{,}21$ Å; $Z=2$. Cristalele au dimensiuni mici şi aspect de tablete fine constituite din feţele (001), (111), (101). Spărtură neregulată. Durit. 2,5. Gr. sp. 7,2. Culoare galbenă sau verzuie. Transparent pînă la translucid. Luciu perlos pînă la adamantin. $n_0=2{,}15$, $n_e=2{,}04$. Apare alături de galenă în Anglia la Cromford lîngă Matlock în Derbyshire. A fost semnalat şi în Grecia la Laurium lîngă Atena şi în Chile la Challocollo şi Tarapaca (alături de percylit).

Cloromagnezit — $MgCl_2$, Lawrencit — $(Fe,Ni)Cl_2$ şi Scacchit — $MnCl_2$. Sînt cloruri care cristalizează romboedric; D_{3d}^5, cu $a_{rh}\approx 6{,}2$ Å, $\alpha_{rh}\approx 33\ 1/2°$. Sînt incolore şi higroscopice. Cloromagnezitul şi scacchitul au fost întîlnite la Vezuviu, iar lawrencitul în meteoritele feroase.

Molysit-$FeCl_3$. Trigonal romboedric; C_{3i}^2, cu $a_0=5{,}93$, $c_0=17{,}29$ Å; $Z=6$. Culoare galbenă pînă la brun-roşcat. Se descompune uşor. Se întîlneşte rar, fiind format prin procese fumaroliene, ca de ex. la Vezuviu.

Scanned with OKEN Scanner

Fluocerit (Tysonit) — **(Ce, La, TR)F_3**. Hexagonal; D^3_{6h}, cu a_0=4,12, c_0= =7,29 Å; Z=2. Clivează bine după (0001). Durit. 4,5—5. Gr. sp. 6,13. Culoare galben-deschis pînă la brun-roşietic. Luciu sticlos pînă la răşinos. n_0=1,613. Birefringenţa mică. Se întîlneşte în Colorado în granitele de la Pike's Peak (*Tysonit*) şi în Suedia aproape de Falun şi Osterby. Adesea se transformă în bastnäsit R''' [F|CO_3].

Hidrofilit — **$CaCl_2$**. Ortorombic: D^{12}_{2h}. Posedă reţeaua rutilului dar deformată. Pseudocubic, de obicei foarte intim maclat. Biax (+). n_0=1,605. Apare în cristale aproape cubice, de culoare deschisă în lavele Vezuviului şi în ale altor vulcani sub formă de încrustaţii mici.

Bäumlerit — **$CaCl_2 \cdot KCl$** sau **$KCaCl_3$**. Confundat mai înainte cu clorocalcitul (hidrofilit). Ortorombic (pseudocubic) n_y=1,52. Uşor sfărîmicios. În parte impurificat cu NaCl şi tachyhydrit-(Ca, Mg)$Cl_6 \cdot 12H_2O$. Se întîlneşte în lavele Vezuviului şi în R. F. Germania la Leinetal.

Chloromanganokalit-4KCl-$MnCl_2$ sau K_4MnCl_6. Romboedric, Culoare galbenă. Optic (+). n=1,59. Se descompune uşor. Se întîlneşte în fumarolele Vezuviului. Ar putea fi izotip cu rinneitul (v. m. departe).

Rinneit — **$FeCl_2 \cdot 3KCl \cdot NaCl$** sau **$K_3NaFeCl_6$**. Romboedric; D^6_{3d}, cu a_{rh} = =8,290 Å, α_{rh}=91°45′, Z=2. Se întîlneşte şi în mase granulare. Prezintă clivaj prismatic. Durit. 3. Gr. sp. 2,55. Culoare rozie, violetă sau galben cînd este proaspăt. Devine brun prin oxidare. Uşor fuzibil. Gust astringent. Se întîlneşte în R.D.G. la Wolkramshausen şi în zăcăminte de potasiu din R. F. Germania lîngă Hildesheim.

Criolit — **$AlF_3 \cdot 3NaF$** sau **Na_3AlF_6**. Monoclinic; $a:b:c$=0,9663 : 1 : 1,3883; a_0=5,47, b_0=5,62, c_0=7,82 Å; β=90°11′; Z=2 (pseudocubic). Se cunosc mai ales formele (001), (111), (101), (100), (101), (121), (110), (011). Pe feţele prismei se observă striuri în trei direcţii paralele cu (101), (10$\bar{1}$) şi (00$\bar{1}$)

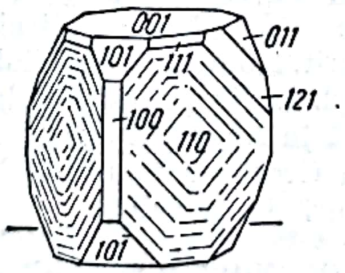


Fig. 196. Cristal de criolit.

(fig. 196). Cîteodată şi baza prezintă striuri paralele cu diagonala înclinată. Macle după feţele (110) şi după piramidă uneori şi după bază (001), care cu feţele (110) fac un unghi de 0°16′. Clivează după bază şi după prismă. De obicei se prezintă în mase compacte lamelare care clivează uşor, dînd impresia de o structură în parchet. Spărtură neregulată. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 2,95—2,97. Incolor, alb-gri sau gălbui şi cîteodată roşietic. Luciul sticlos, iar pe feţele de bază sidefiu. De cele mai multe ori numai translucid.

Scanned with OKEN Scanner

La 560° se transformă într-o modificaţie cubică fără schimbări importante ale reţelei; $a_0=7{,}95$ Å. Este un important termometru geologic în sensul că sub 560° cristalele apar foarte clare, în timp ce peste 560° formează o masă tulbure.

Conţine 54,4% F, 12,8% Al, 32,8% Na, la care se mai adaugă cîteodată şi Fe_2O_3.

La suflător se topeşte foarte uşor într-un email alb şi colorează flacăra în roşu-gălbui. Încălzit în tub închis, dă reacţiile fluorului; pe cărbune se topeşte uşor, se descompune şi lasă un reziduu de Al_2O_3, care devine albastru cu soluţie de azotat de cobalt. Se dizolvă uşor în borax şi sarea de fosfor. În H_2SO_4 se dizolvă cu dezvoltare de HF; solubil numai în parte în HCl. Încălzit cu lapte de var-$Ca(OH)_2$ se transformă în CaF_2 şi NaOH în care se găseşte dizolvat şi hidrat de aluminiu.

Geneza sa se datoreşte unor soluţii reziduale bogate în fluor care evoluează în faza pegmatitică. Aşa se poate întîlni în Groenlanda de Vest la Ivigtut în Arksukfiord, unde formează depozite în jur de 12 m grosime prinse în granite şi în gnaise, alături de pirită, calcozină, galenă, siderit, cuarţ, conţinînd de asemeni şi frumoase cristale de columbit şi casiterit.

În U.R.S.S. se găseşte la Miask în Urali, în Munţii Ilmen în asociaţie cu hialit, amazonit şi alte minerale. De asemenea în Colorado la Pike's-Peak şi cu o mare răspîndire în Nigeria în granitul de Kaffo (2—4% din rocă).

Criolitul a căpătat în timpurile din urmă o mare întrebuinţare în metalurgia aluminiului; pe lîngă aceasta serveşte şi la prepararea alunului, a sticlei opalescente, a emailurilor şi altele. Se obţine şi artificial.

Cryolithionit — $3NaF \cdot 3LiF \cdot 2AlF_3$ sau $Na_3Al_2Li_3F_{12}$. Cubic-holoedric (în dodecaedri romboidali). Posedă o structură analoagă cu a granaţilor; O_h^{10}, cu $a_0=12{,}1$ Å; $Z=8$. Clivează după feţele dodecaedrului romboidal (110). Durit. 2,5. Gr. sp. 2,78. Incolor sau alb-tulbure. $n=1{,}34$. Se întîlneşte în cristale destul de mari (circa 30 cm!) în criolitul din Groenlanda de la Ivigtut şi de asemenea în U.R.S.S. în Munţii Ilmen.

Chiolit — $5NaF \cdot 3AlF_3$. Tetragonal; D_{4h}^6, cu $a_0=7{,}01$, $c_0=10{,}41$ Å; $Z=2$. Se găseşte sub formă de mici cristale piramidale. Cristalele prezintă cîteodată pe unghiurile lor polare un vîrf turtit cu 8 feţe. De multe ori cristalele sînt reunite în macle după feţele (001), formînd agregate de culoare albă ca zăpada. Clivează perfect după feţele (001) şi bine după feţele de (111). Durit. 3,5—4. Gr. sp. 2,84—2,90. Culoare albă cu luciu sticlos. $n_0=1{,}349$, $n_e=1{,}342$.

La suflător este mai uşor fuzibil decît criolitul; în tub închis şi cu H_2SO_4 dă HF. Conţine 57,4% F, 24,8% Na, 17,75% Al.

Concrescut cu criolit se găseşte în U.R.S.S. la Miask şi în Groenlanda la Ivigtut.

Chodnewitul, *Nipholitul* şi *Arksutitul* sînt chiolite impurificate.

Avogadrit-$(K,Cs)BF_4$. Ortorombic, în cristale tabulare după (001); izotip cu baritina. Durit. 2,62. $n_y=1{,}325$ optic (—). Planul axelor optice paralel cu (010). $2V=$ mare. Se întîlneşte ca produs de sublimare în lavele Vezuviului.

Scanned with OKEN Scanner

Hieratit — K_2SiF_6. Cubic, în octaedri foarte mici. Clivaj după (111). Culoarea verde deschis; $n=1{,}340$.

Se întîlneşte şi sub formă stalactitică, sau concreţionară în fumarolele craterului Vulcano, în insulele Lipari, la Vezuviu şi de asemeni la Nyiragongo. *Kriptoholitul* este analog cu hieratitul, numai că K este înlocuit prin NH_4. Se întîlneşte din abundenţă în valea celor 10 000 de fumuri din Alaska. Din acelaşi loc provine şi modificaţia romboedrică β-$(NH_4)_2SiF_6$ numită *Bararit*.

Malladrit-Na_2SiF_6. Romboedric; D^3_{3d} (hexagonal). Optic (—). Se găseşte sub forma unor mici cristale prismatice terminate cîteodată cu feţe piramidale în asociaţie cu avogadrit şi hieratit la Vezuviu, ca produs de sublimare.

8.2. Oxicloruri şi Oxifluoruri

Atacamit — $Cu_2(OH)_3Cl$ sau $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Ortorombic (fig. 197); D^{16}_{2h}, cu $a_0=6{,}02$, $b_0=9{,}15$, $c_0=6{,}85$ Å; $Z=2$; $a:b:c=0{,}6613;\ 1:0{,}7515$.

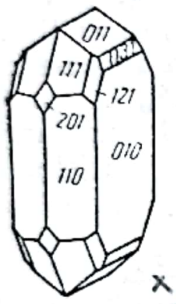


Fig. 197. Cristal de atacamit.

Cristalele, sub formă de prisme scurte, prezintă de obicei combinaţia de feţe (110), (111), (010), (101). Zona prismatică mai poate prezenta şi feţele (550), (320), (210), (310), (410) care apar cu striuri. Macle duble sau triple după feţele prismei. Se găseşte de obicei în agregate cristaline confuze, sau masiv, fibros, granular compact sau în pulbere. Clivează bine după (010). Spărtură neregulată (concoidală). Durit. 3—3,5. Gr. sp. 3,69—3,76. Luciu adamantin sau sticlos. Planul axelor optice paralel cu (100). $2V=75°$; $\alpha=1{,}831$, $\beta=1{,}861$, $\gamma=1{,}880$. Culoare verde de smaragd sau verde închis. Urmă verzuie de culoarea mărului. Transparent sau translucid.

Conţine: 16,6% Cl, 14,9% Cu, 55,08% CuO, 12,7% H_2O.

În tub închis degajă apă la circa 200° şi dă un sublimat gri. Pe cărbune se topeşte colorînd flacăra în albastru-verzui; dă o aureolă brună şi alta gri şi lasă o globulă metalică de cupru. Solubilă în HCl şi NH_3.

Genetic se constată a fi un produs de oxidare rezultat mai ales în zonele de alterare ale zăcămintelor cuprifere deşertice în care intervine ca factor principal şi acţiunea soluţiilor sărate.

Se întîlneşte în Chile în provincia Atacama, în Bolivia, în Australia de sud la Wallaroo (cristale foarte mari), în India, în Spania, în U.R.S.S. la Nijni Tagilsk, în Statele Unite (Arizona, Wyoming şi Utah).

Intră în compoziţia patinei obiectelor antice de bronz şi cupru.

Paratacamit (*Atelit*). Asemănător întrutotul cu atacamitul din punct de vedere chimic, însă este romboedric, cu $a_{rh}=9{,}17$ Å, $\alpha_{rh}=96°28'$, $n_0=1{,}843$. Optic (+). Se întîlneşte în Chile la Siera de Gorda şi Remolinos, cît şi la Vezuviu sub formă de cruste pe tenorit (CuO).

Botallackit-$Cu_2[(OH)_3|Cl)]$. Monoclinic; C^2_{2h}, cu $a_0=5{,}63$, $b_0=6{,}12$, $c_0=5{,}71$ Å; $\beta=92°45'$. Se întîlneşte în Cornwall la Cligga Head.

Scanned with OKEN Scanner

Melanothalit — $CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$ (?) Se prezintă în cristale tabulare de culoare neagră care la lumină se înverzesc. Se întîlneşte la Vezuviu.

Percylit — $PbCl_2 \cdot CuO \cdot H_2O$ sau $PbCl_2 \cdot Cu(OH)_2$. Cubic, în mici cristale albăstrui. Clivaj cubic. Durit. 2—3, $n=2{,}05$. Asemănător cumengitului (v. m. jos). Se întîlneşte în Mexic la Sonora, în Chile la Caracales, Cerro Gordo, Antofagasta şi Challocollo (Atacama) ş.a., în Africa de Sud, în Australia la Broken Hill.

Cumengit (*Cumengéit*)-$5PbCl_2 \cdot 5Cu(OH)_2\ ^1/_2H_2O$. $c_0=3\times8$ Å. Clivaj distinct după (101) mai puţin distinct după (110). Culoare albastru indigo. Luciu sticlos. Optic (—). $n_0=2{,}05$. Durit. 2,5. Gr. sp. 4,67. Se întîlneşte în Mexic la Sonora. Intim asociat cu boleitul se întîlneşte în California la Boleo; se mai găseşte în R. F. Germania la Christian Levin.

Pseudoboleit — $5PbCl_2 \cdot 4CuO \cdot 6H_2O$ sau $5PbCl_2 \cdot 4Cu(OH)_2.2{,}5H_2O$. Tetragonal. $c_0=4\times7{,}8$ Å; $Z=12$. Clivaj perfect după (001), cîteodată piramidal. Culoare albastru-indigo. Optic (—). Durit. 2,4. Gr. sp. 5. S-a întîlnit în California în concreşteri paralele cu boleitul (v. m. jos) şi cumengitul la Boléo. Recent s-a sugerat chiar că pseudoboleitul ar fi identic cu boleitul cubic (pseudocubic).

Boleit. $9PbCl_2 \cdot 8CuO \cdot 3AgCl \cdot 9H_2O$ sau $5PbCl_2 \cdot 4Cu(OH)_2AgCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$. Tetragonal, pseudocubic; $c_0=8\times7{,}75$ Å; $Z=24$. Clivaj perfect după (001), distinct după (101). Culoare albastru-indigo. Optic (—). $n_0=2{,}05$, $n_e=2{,}03$. Cristalele se arată a fi izotrope la centru (se presupune că sînt formate dintr-o maclare intimă).

Apare asociat cu cumengit, pseudoboleit (v. m. sus) şi alte minerale de cupru în California la Boleo; în Chile la Huantajaya, Tarapaca, Challocollo, Cerro Gordo şi Antofagasta; în Australia la Broken Hill.

Diaboleit — $2Pb(OH)_2 \cdot CuCl_2$. Tetragonal (pseudocubic) (fig. 198). C^1_{4v}, cu $a_0=5{,}84$, $c_0=5{,}47$ Å; $Z=1$. Cristale cu aspect tabular, clivaj paralel cu (001). Culoare albastru-deschis. $n_0=1{,}98$. Optic (—). Dicroic. Durit. 2,5.

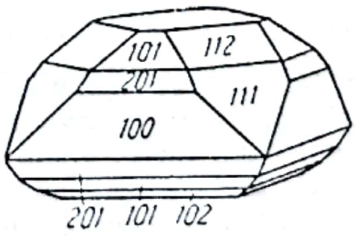


Fig. 198. Cristal de diaboleit.

Gr. sp. 6,4. Se găseşte în Anglia intim asociat cu cloroxifit (v. m. jos) la Higher Pitts şi Mendip Hills; în S.U.A. (Arizona) la Mammoth Mine, Tiger; în R. F. Germania la Christian Levin. Menţionăm că forma din fig. 198 este datorată neobişnuitei simetrii C^1_{4v}.

Scanned with OKEN Scanner

Chloroxiphit — $2PbO \cdot Pb(OH)_2 \cdot CuCl_2$ sau $2PbO \cdot Cu(OH)_2 \cdot PbCl_2$. Monoclinic; C_{2h}^2, cu $a_0=10{,}36$, $b_0=5{,}74$, $c_0=6{,}53$ Å; $\beta=97°11'$; $Z=2$. Cristalele apar alungite după axa *b* sau tabulare după (001). Clivaj perfect după (001) şi distinct după (010). Durit. 2,5. Gr. sp. 6,76. Culoarea uşor măslinie, sau verde de fistic. Luciu răşinos pînă la adamantin. Optic (—). Planul axelor optice perpendicular pe (010). Refracţie şi birefringenţă mare. Pe feţele de clivaj arată un slab pleocroism. Se întîlneşte în Anglia intim concrescut cu mendipit (v. m. jos), la Higher Pitts, Mendip Hills (Somersetshire).

Penfieldit — $PbO \cdot 2PbCl_2$ sau $Pb_2Cl_3 \cdot OH$. Hexagonal prismatic; $c/a=0{,}897$. Clivaj după (0001). Culoare albicioasă. Optic (+), $n_0=2{,}13$, $n_e=2{,}21$. Apare în Grecia în zăcăminte vechi de plumb de la Laurium, de lîngă Atena.

Fiedlerit — $PbO \cdot 2PbCl_2 \cdot H_2O$ sau $Pb_3(OH)_2Cl_4$. Monoclinic; C_{2h}^5, cu $a_0=16{,}62$, $b_0=8{,}02$, $c_0=7{,}20$ Å; $\beta=102°12'$; $Z=4$. Cristalele au aspect tabular după (100). Clivează după (001) şi după (100). Culoare albicioasă, aproape incolor. Optic (—). Durit. 3,5. Gr. sp. 5,88. Se întîlneşte în Grecia în zăcămintele vechi de plumb de lîngă Atena.

Laurionit — $Pb(OH)_2 \cdot PbCl_2$ sau $PbO \cdot HCl$. Ortorombic; D_{2h}^{16}, cu $a_0=9{,}62$, $b_0=4{,}03$, $c_0=7{,}12$ Å; $Z=4$. Se prezintă în prisme scurte. Clivează după (010). Incolor. Optic (—). Durit. 2,3. Gr. sp. 6,24. Se întîlneşte în Grecia la Laurium, asociat cu paralaurionit (v. m. jos) penfieldit, matlockit, fiedlerit, fosgenit, ceruzit, anglezit etc., apoi în Cornwall la Wheal Rose. De menţionat că ultimele două minerale — fiedleritul laurionitul — formează o grupă de minerale ce se întîlnesc împreună şi se înrudesc structural cu cotunnitul şi matlockitul, avînd $b \approx 4$ sau 2,4 şi $c \approx 7{,}2$ Å. Mineralele se formează sub influenţa soluţiilor bogate în NaCl aşa cum se poate constata în Grecia la Laurium, în S.U.A. în minele Mammoth (Arizona), şi în R. F. Germania la Christian Levin.

Paralaurionit-$Pb(OH)_2 \cdot PbCl_2$ sau PbO · HCl. Monoclinic; C_{2h}^3, cu $a_0=10{,}79$, $b_0=3{,}98$; $c_0=7{,}19$ Å; $\beta=117°13'$; $Z=4$. Cristale prismatice. Clivează după (001). Culoarea albicioasă sau incolor. $n=2{,}146$. Gr. sp. 6,05. Se întîlneşte în Grecia la Laurium, în Cornwall la Wheal Rose. *Rafaelitul* întîlnit în Chile, în minele San Rafael din Cerro Gordo şi la Antofagosta, este acelaşi mineral.

Mendipit — $2PbO \cdot PbCl_2$ sau $Pb_3Cl_2O_2$. Ortorombic, cu $a_0=9{,}52$, $b_0=11{,}89$, $c_0=5{,}88$ Å; $Z=4$. Apare în mase fibroase sau columnare; adesea în agregate radiare sau compact. Clivaj prismatic. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 7—7,2. Culoare albicioasă. Luciu perlos pînă la adamantin. Planul axelor optice (010). $2V=90°$. Optic (+). $n_0=2{,}24$. Se întîlneşte în Anglia la Mendip Hills, în Somersetshire şi în R.F.G. aproape de Brilon (în Westfalia). Mineralul cu formula $3PbO \cdot PbCl_2$ a fost numit *Pseudomendipit.*

Daviesit. Oxiclorură de plumb cu compoziţie incertă. Ortorombic, în prisme scurte. Optic (+). $\beta=1{,}752$. S-a întîlnit în Chile în minele Beatrix, Cerro Gordo.

Scanned with OKEN Scanner

Schwartzembergit — $6PbO \cdot 3PbCl_2 \cdot PbI_2O_6$ sau $Pb_5[Cl_3]O_3[IO_3]$; D_{2h}, însă pseudotetragonal. Se întîlneşte în druze constituite din cristale mici şi sub formă de cruste. Clivaj după (001). Durit. 2,5. Gr. sp. 6,5. Culoare galben de miere. Biax (?). Optic (—). $\beta=2,35$. S-a întîlnit în Chile la Cerro Gordo în Atacama, în Argentina la San Rafael.

Lorettoit — $6PbO \cdot PbCl_2$ sau $Pb_7Cl_2O_6$. Tetragonal. Se întîlneşte masiv. Clivează perfect după bază. Durit. 3. Gr. sp. 7,6. Culoare galben de miere. Fuzibil. Uniax (—). $n=2,33-2,40$. Se întîlneşte în S.U.A. la Loretto (Tennessee). *Chubutitul*, o oxiclorură de plumb de forma $7PbO \cdot PbCl_2$, întîlnită în Argentina la Chubut, este probabil identic cu lorettoitul. Are culoare gălbui-roşietic.

Hamatofanit — $Pb(Cl,OH)_2 4PbO \cdot 2Fe_2O_3$. Tetragonal, constituit din agregate lamelare; D_{4h}^{17}, cu $a_0=7,82$, $c_0=15,26$ Å; $Z=3$. Clivează paralel cu (001). Durit. 2—3. Gr. sp. 7,7. Culoare roşu puternic brun. Luciu submetalic. Urma roşie gălbuie. Optic (—). $n_0=2,3$. Se întîlneşte asociat cu plumboferit în Suedia la Iakobsberg (Vermland).

Kempit — $MnCl_2 \cdot 3MnO_2 \cdot 3H_2O$ sau $Mn_2(OH)_3Cl$. Ortorombic; isotip cu atacamitul. Se întîlneşte în cristale mici prismatice de culoare verde de smaragd. Durit. 3,5. Gr. sp. 2,94. Optic (—). Planul axelor optice (010). $n_0=1,684$. Se întîlneşte rar, asociat cu pirochroit, hausmanit şi rodocrozit în California la San Jose.

Daubreeit, o oxiclorură de bismut similară cu *bismoclitul* BiOCl (poate cu ceva OH în locul clorului); D_{4h}^{7}, cu $a_0=3,90$; $c_0=7,38$ Å; $Z=2$. Aproape incolor. Se găseşte răspîndit în regiuni aride în Bolivia la Cerro de Tazna.

Koenenit — $Na_2MgCl_3 \cdot MgAl(OH)_5 \cdot nH_2O$. Romboedric. Clivaj perfect după bază, desfăcîndu-se în agregate foioase flexibile cu înfăţişarea de carnalit roşu. Conţine incluziuni de hematit. Puternic pleocroic. Optic (+). $n_0=1,52$. Gr. sp. 1,98. Se întîlneşte în R.F.G. pe crăpăturile argilelor sărate din exploatarea de sare de la Volpriehausen şi Sarstedt.

Eglestonit — Hg_4Cl_2O sau Hg_6Cl_4O. Cubic, cu $a_0=8,04$Å ; $Z=2$. Se prezintă în cristale mici cu aspectul unor dodecaedri romboidali. Durit. 2—3. Gr. sp. 8,3. Luciu adamantin sau răşinos. $n=2,49$. Culoare galben-brună; la lumină culoarea se închide devenind neagră. Formează minereu de mercur împreună cu terlinguaitul (v. mai jos) în Texas la Terlingua.

Terlinguait — Hg_2ClO sau $Hg_2Cl_2 \cdot 2HgO$. Monoclinic; C_{2h}^{6}, cu $a_0=19,53$, $b_0=5,92$, $c_0=9,48$ Å; $\beta=114°$; $Z=4$. Cristalele cu numeroase feţe. Clivează perfect după $(\bar{1}01)$. Feţele de prismă sînt striate. Cristalele sînt alungite după axa *b*. Se prezintă şi cu aspect pămîntos. Durit. 2,5. Gr. sp. 8,7. Luciu adamantin. Culoarea galben de sulf, schimbîndu-se în verde oliv la lumină. Optic (—). $n_y=2,64$. Prezintă dispersie puternică.

Scanned with OKEN Scanner

Carnalit — $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ sau $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Ortorombic. $a : b : c = 0{,}593 : 1 : 0{,}698$. D_{2h}^4, cu $a_0 = 9{,}56$, $b_0 = 16{,}05$, $c_0 = 22{,}56$ Å; $Z = 12$. Prezintă feţele (011), (110), (010), (201), (401), (043), (111), (221). De multe ori cristalele au aspect hexagonal (fig. 199). De obicei se găseşte în mase granulare compacte, cu spărtură concoidală. Durit. 1,2. Gr. sp. 1,60. Lucitor pe spărtură proaspătă, devine opac în contact cu aerul. Gust amar. Cînd este pur apare incolor; de obicei este uşor colorat în roşu, prin amestec cu lamele de fier specularit (Fe_2O_3). Foarte fosforescentă. În aer se umezeşte repede (este delicvescentă).

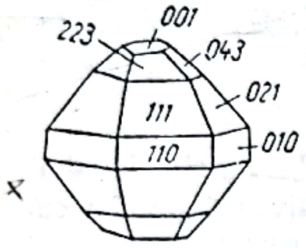


Fig. 199. Cristal de carnalit.

Conţine 34,2% $MgCl_2$, 26,8% KCl (respectiv 16,9% K_2O, 39% H_2O). O parte din K poate fi înlocuită cu Na, precum şi prin mici cantităţi de Br (0,2—0,4%), de Cs, Rb (0,02%), Tl. Conţine materii organice, mici cristale de anhidrit, cuarţ şi pirită, precum şi o mare cantitate de bule de aer, din care cauză decrepită. La suflător se topeşte uşor. Apa îl descompune în KCl şi $MgCl_2$.

Geneză sedimentară. În zăcăminte de săruri complexe, ocupînd în succesiunea acestora orizonturi superioare silvinitului. Uneori se depune pe crăpăturile masivelor de sare şi de anhidrit.

În România a fost semnalat la Găleanu, lîngă Tg. Ocna, în zăcămîntul de săruri declicvescente, alături de sare gemă, silvină, kainit şi picromerit.

Se găseşte în mari cantităţi în R.D.G. la Stassfurt, alternînd cu sare gemă şi kieserit şi poate fi colorat diferit (roşietic, albăstrui, brun, roşu închis şi chiar incolor). În U.R.S.S. se găseşte la Kalusz (Ucraina) şi la Solikamsk. Sub formă de concreţiuni de culoare cărămizie în sare se găseşte în Iran la Maman.

Formează o mare parte din materia primă pentru obţinerea potasiului.

Almerait — $KCl \cdot NaCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$. Se întîlneşte în Spania la Suria, în strînsă legătură cu carnalit.

Douglasit — $2KCl \cdot FeCl_2 \cdot 2H_2O$ sau $K_2FeCl_4 \cdot H_2O$. Mineral întîlnit foarte rar în zăcăminte de sare, de exemplu în cele din Anglia de la Douglashall. Preparatul artificial se arată a fi monoclinic.

Bischofit — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Monoclinic; C_{2h}^3, cu $a_0 = 9{,}92$, $b_0 = 7{,}16$, $c_0 = 6{,}11$ Å; $\beta = 93°42'$; $Z = 2$. Cristalele au aspect pseudo-hexagonal. De cele mai multe ori se prezintă granular fibros sau foios. Durit. 1,5—2. Gr. sp. 1,59. Culoare albă, luciu sticlos. Optic (+). $n_x = 1{,}495$, $n_y = 1{,}507$, $n_z = 1{,}528$. Foarte delicvescet. Apare secundar în zăcăminte de carnalit, născîndu-se chiar pe seama acestuia. Se întîlneşte în R.D.G. lîngă Leopoldshall, la Stassfurt şi la Vienenburg.

Scanned with OKEN Scanner

Kremersit — $KCl \cdot NH_4Cl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$. Ortorombic; cristale pseudocubice cu aspect octaedric. Culoare roşie. Delicvescent. $n_y=1,75$. Se întîlneşte în fumarolele acide ale vulcanilor Vezuviu şi Etna.

Erytrosiderit — $2KCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$ sau $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$. Ortorombic. Se prezintă în cristale cu aspect tabular sau pseudooctaedrice de culoare roşie. Este foarte delicvescent. Optic (+). $\beta=1,75$. Dispersie mică. S-a întîlnit pentru prima dată în lavele Vezuviului la erupţia din 1872 şi de asemenea în Sicilia la Etna.

Mitscherlichit — $2KCl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$ sau $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$. Tetragonal; D_{4h}^{14}, Se întîlneşte în mici cristale verzi-albăstrui. Optic (—). $n_0=1,637$ şi $n_e=1,615$. Gr. sp. 2,418. Se întîlneşte în sublimatele sărate din craterul Vezuviului.

Tachhydrit (*Tachyhydrit*) — $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ sau $CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$. Romboedric. Clivează după feţele romboedrului. Culoare verzuie şi galben de culoarea mierei. $n_0=1,520$. $n_e=1,512$. Durit. 2. Gr. sp. 1,66. Mineral secundar al zăcămintelor de săruri potasice dispunîndu-se pe fisurile sau crăpăturile altor săruri sau sub formă de mici agregate sferice în anhidrit, ca de exemplu în R.D.G. la Stassfurt şi la Vienenburg.

Fluellit — $AlF_3 \cdot H_2O$ sau $Al(F,OH)_3 \cdot H_2O$. Ortorombic. D_{2h}^{24}. Se întîlneşte foarte rar, în cristale piramidale incolore sau albicioase. Durit. 3, Gr. sp. 2,17. Optic (+). $n_y=1,49$. Se găseşte în Cornwall, la Stenna Gwyn cu wavellit pe cuarţ, apoi în R.F.G. la Hagendorf şi Pleystein (în Bayern).

Chloraluminit — $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Romboedric, D_{3d}, culoare deschisă sau gălbuie. Optic (—). $n=1,6$. Uşor delicvescent. Se găseşte în fumarolele Vezuviului.

Prosopit — $CaF_2 \cdot 2Al(F,OH)_3$ sau $Ca[Al(F,OH)_4]_2$. Monoclinic: C_{2h}^6, cu $a_0=6,70$, $b_0=11,13$, $c_0=7,33$ Å; $\beta=95°$; $Z=4$. Prezintă feţele (110), (010), (111), (211), (021), (231). Clivează după (010). Se poate prezenta şi în agregate granulare. Durit. 4—5. Gr. sp. 2,894. Incolor cu strălucire metalică. Transparent, însă adesea tulbure. $n_y=1,51$. Optic (+).

Se formează alături de hematit, fluorină şi siderit — aşa cum s-a întîlnit în R.D.G. la Altenberg. Se transformă în caolin sau fluorină. A mai fost găsit în S.U.A., în Colorado în filoane de cuarţ la Pike's Peak şi la Dugwai (în Utah).

Pachnolit — $NaF \cdot CaF_2 \cdot AlF_3 \cdot H_2O$ sau $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$. Monoclinic. Cristalele au forma unor prisme terminate cu un vîrf piramidal de obicei cu feţele (100), (110), (111), (554), (221) etc. (cu aspect aproape cubic). În Groenlanda se cunosc şi cristale care prezintă şi baza. Feţele prismei sînt striate foarte fin, paralel cu intersecţia lor. Clivează după (001). Maclează după (100), dînd impresia unor cristale ortorombice. Durit. 3. Gr. sp. 2,93—3. Incolor. Luciu sticlos. Optic (+). Prin încălzire decrepită; dacă se continuă încălzirea dezvoltă vapori albi abundenţi.

Scanned with OKEN Scanner

Se găseşte, în Groenlanda la Ivigtut, într-un criolit poros (în care se transformă prin alterare) sub formă de cristale lungi de 2—3 mm, în Colorado la Pikes Peak şi în U.R.S.S. la Miask.

Thomsenolit — $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$. Monoclinic (cu aspect cubic). Prezintă feţele (110), (001), (111), (331). Feţele de prismă sînt striate orizontal. Se găseşte în agregate incolore. Mult mai uşor fuzibil decît criolitul. Clivează perfect după (001) şi imperfect după feţele de prismă (110). Durit. 2. Gr. sp. 2,93—3. Luciu sticlos. Optic (—).

Se găseşte în Groenlanda asociat cu pachnolit şi criolit, în S.U.A. (Colorado) la Pikes Peak şi în U.R.S.S. la Miask.

Remarcăm că pachnolitul şi thomsenolitul au aceeaşi compoziţie chimică, ambele sînt monoclinice cu $\beta = 90°20'$ respectiv $96°27'$; ambele cu acelaşi aspect exterior. Pentru pachnolit $a_0 = 12{,}14$, $b_0 = 10{,}41$, $c_0 = 15{,}71$ Å; $Z = 16$. Pentru thomsenolit $a_0 = 5{,}58$, $b_0 = 5{,}51$, $c_0 = 16{,}13$ Å; $Z = 4$. Ambele minerale se întîlnesc fie sub forma unor prisme subţiri, fie granulare pînă la fin granulare cu aspect agatic, cu $n = 1{,}412$; se disting doar prin semnul optic.

Gearksutit — $CaF_2 \cdot Al(F,OH)_3 \cdot H_2O$ sau $CaAl(F,OH)_5 \cdot H_2O$. Monoclinic, în cristale foarte fin aciculare, pseudotetragonal, alungit după axa c. Se poate prezenta şi în mase pămîntoase, asemănător caolinitului. Deschis la culoare. Optic (—). $n_y = 1{,}454$. Durit. 2 Gr. sp. 2,77. Se întîlneşte în Groenlanda la Ivigtut, în vestul Australiei în nisipurile verzi de la Gingin, în Italia în tufurile de la Monte Molineddo din Vulcano, în S.U.A. (Virginia) în argilele şi calcarele de la Warm Springs şi de la Hot Springs, în U.R.S.S. la Kalanguisk (Transbaicalia).

Ralstonit — $(Na_2Mg)F_2 \cdot 3Al(F,OH)_3 \cdot 2H_2O$, după alţii $Al_2(F,OH)_6 \cdot H_2O$ unde Al^{3+} este substituit prin $(Mg+Na)^{3+}$. În reţea Mg înlocuieşte Al iar Na se situează în acelaşi timp între planele reţelei. (Homeotip cu pyroclorul!). Cubic; O_h^7—$Fd3m$, cu $a_0 = 9{,}89$ Å; $Z = 8$. Durit. 4—5. Gr. sp. 2,55. Incolor pînă la alb-gălbui. Clivează octaedric. $n = 1{,}43$. Se întîlneşte în Groenlanda la Ivigtut, alături de criolit şi thomsenolit. A fost semnalat şi în Colorado la St. Peter's Dome şi de asemeni în Japonia la Tanokamiyama, Omi. *Boldyrevitul* — este un mineral înrudit, cu o compoziţie asemănătoare $NaCaMgAl_3F_{14} \cdot 4H_2O$, cu $n_y = 1{,}385$, semnalat şi în lavele vulcanului Kliucevskaia din Kamciatka.

Zirklerit — $9(Fe,Mg,Ca)Cl_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Hexagonal-romboedric. Clivează după feţele de romboedru. Optic (+). $n \approx 1{,}552$. Slab birefringerent. Durit. 3,5. Gr. sp. 2,6. Se găseşte în R. F. Germania la Hope în Hanovra şi în alte părţi, în legătură cu masivele de sare gemă sau de săruri de potasiu.

Creedit — $2CaF_2 \cdot 2Al(F,OH)_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sau $Ca_3Al_2[(F,OH)_{10}|SO_4] \cdot 2H_2O$. Monoclinic; C_s^4, cu $a_0 = 14{,}03$, $b_0 = 8{,}51$, $c_0 = 9{,}93$; $\beta = 94\ ^1/_2°$; $Z = 4$. Se întîlneşte în granule, în cristale prismatice sau în mase radiare. De obicei incolor sau rar purpuriu. Durit. 3,5. Gr. sp. 2,71. Clivează perfect după (100). $n_y = 1{,}478$. Optic (—). $2V = 64°$. Fuzibil. Solubil în acizi.

Scanned with OKEN Scanner

Se găseşte în Colorado sub formă de granule albe în caolinul de la Wagon Wheel (alături de gearksutit) şi de asemeni în Bolivia la Colquiri. Belyankitul este un mineral asemănător de forma $Ca_3Al_2F_{12} \cdot 4H_2O$.

Trudellit — $4AlCl_3 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 \cdot 30H_2O$ sau $Al_{10}[Cl_{12} \cdot (OH)_{12} \cdot (SO_4)_3] \cdot 36H_2O$. Romboedric (hexagonal). Clivează după $(10\bar{1}1)$. Se poate întîlni în mase compacte. Durit. 2,5. Gr. sp. 1,93. Culoare galbenă de chilimbar. Optic (—). $n_o = 1{,}560$, $n_e = 1{,}495$. Apare alături de pickeringit, anhidrit şi gips în Chile la Pintados, Tarapaca.

Scanned with OKEN Scanner

9. Oxizi şi hidroxizi

Această clasă cuprinde compuşii naturali sub formă de oxizi simpli şi hidrataţi ai nemetalelor şi metalelor. Se cunosc aproximativ 40 de elemente cu care oxigenul formează combinaţii simple naturale.

Litosfera conţine aproximativ 17% din greutatea sa oxizi liberi, din care 12,6% revin siliciului, 3,9% fierului (sub formă de oxizi şi hidroxizi) iar restul se distribuie între oxizi şi hidroxizii de Al, Mn, Ti şi Cr. Importante cantităţi de oxizi se găsesc în atmosferă sub formă de CO_2 şi vapori de apă, mai ales în hidrosferă în care apa este componentul principal.

Structural se constată că mai toţi compuşii acestei clase se caracterizează prin legături de tip ionic între particule. În reţea cationii se învecinează întotdeauna cu anioni de O^{2-} sau de $(OH)^-$ ale căror raze ionice sînt aproximativ egale. Oxizii simpli pot avea reţele ionice cu un număr de coordinare mare, sau în cazuri mai rare reţele moleculare cu un număr de coordinare mic şi cu legături reziduale între particule. Astfel, oxizii simpli ai metalelor bivalente au reţelele de tipul NaCl (reţea cubică tip F) în timp ce oxizii simpli ai metalelor trivalente şi tetravalente tind în general spre reţele de tip molecular cu număr de coordinare mic.

Oxizii complecşi, adică aceia în care intră cationii a două metale diferite (spineli), au reţele ceva mai complicate (aluminaţi, feriţi).

Hidroxizii şi oxihidroxizii au, de obicei, reţele stratificate determinate de substituţia ionilor de $(O)^{2-}$ cu anionii bipolari de $(OH)^-$. Reţelele lor cristaline au în interiorul pachetelor legături ionice, iar între strate legături Van der Waals. Acest fapt determină o simetrie inferioară a reţelei cristaline faţă de aceea a oxizilor simpli.

Caracterele structurale influenţează proprietăţile fizice ale mineralelor, în sensul că reţeaua poate deveni mai rezistentă, în cazul oxizilor simpli şi mai puţin rezistentă în cazul hidroxizilor.

Pot fi influenţate de asemenea şi proprietăţile de coeziune, de duritate, magnetice, luciul şi culoarea mineralelor.

Genetic, oxizii şi hidroxizii sînt în mare majoritate acumulaţi spre suprafaţa scoarţei terestre, unde, datorită oxigenului liber şi apelor de infiltraţie bogate în oxigen, ei pot lua naştere uşor prin oxidarea rocilor sau a minereurilor.

Astfel, unii compuşi mai puţin oxigenaţi, care conţin ioni metalici cu valenţe reduse (Fe^{2+}, Mn^{2+}, V^{3+} etc.) se pot uşor oxida la partea superficială a scoarţei, trecînd la ioni cu valenţe superioare. Cu această ocazie se slăbeşte rezistenţa edificiului cristalin, în sensul că forţa de legătură dintre particule scade. Se ajunge astfel la o descompunere completă a substanţelor cristaline cu formare de substanţe noi, solubile sau insolubile în apă. În ceea ce priveşte hidroxizii, aceştia se formează în cea mai mare parte în zonele de oxidare

Scanned with OKEN Scanner

ale zăcămintelor de minereuri și de asemenea în bazine acvifere (mlăștinoase, lacustre și marine), ca de exemplu hidroxizii de fier și mangan, sub formă de concrețiuni și oolite.

În general hidroxizii își pierd cu timpul apa, mai ales în procese metamorfice, precum și în mediu aerian uscat, formînd în cele din urmă oxizi anhidri de tipul R_2O_3 (de exemplu Fe_2O_3) sau RO_2 (de exemplu MnO_2). Dintre oxizi, unii pot fi minereuri importante (oxizii de fier, de mangan, de crom, de staniu etc.), iar alții pietre prețioase (oxizii de aluminiu, de siliciu etc.).

Componenții acestei clase se descriu după următoarea clasificare:

— Oxizi de siliciu cu varietățile cristalizate și amorfe (microcristaline)
— Oxizi de semi-metale și de molibden și wolfram (tungsten)
— Oxizii de metale anhidri și hidratați.

Ca și în cazul celorlalte mari clase de minerale, desigur că și în cadrul oxizilor se pot face diviziuni și subdiviziuni în care se are în vedere mai ales raportul oxigen la metal, conducînd astfel la oxizi de tipul RO_2, R_2O, RO, R_3O_4, R_2O_3 etc.

9.1. Grupa oxizilor de siliciu

Mineralele care intră în această grupă au toate aceeași compoziție chimică — SiO_2, prezentînd însă o serie de modificații polimorfe. Din punct de vedere structural această compoziție chimică dă naștere la o serie de minerale care prin structura lor se situează pe poziții cu totul speciale între oxizi.

SiO_2, atît ca chimism cît și ca structură, are o legătură directă cu silicații. Este o substanță foarte răspîndită în natură, putîndu-se forma în cele mai variate procese de geneză a mineralelor.

Din punct de vedere cristalografic formele sale geometrice pot fi întîlnite de la sistemele caracterizate prin cele mai multe elemente de simetrie pînă la cele mai sărace în elemente de simetrie:

Singonii	Sistem	Modificațiile cuarțului[1]
Sing. super.	Cubic	Cristobalit (−β)
Sing. medie	Tetragonal Hexagonal Romboedric	Cristobalit cu habit pseudocubic (−β) Cuarț (α, β) tridimit (α, β) Cuarț (α, β)
Sing. inf.	Rombic Monoclinic Triclinic	Tridimit (α, β) (pseudo-hexagonal) Coezit (pseudo-hexagonal) Cuarțina?

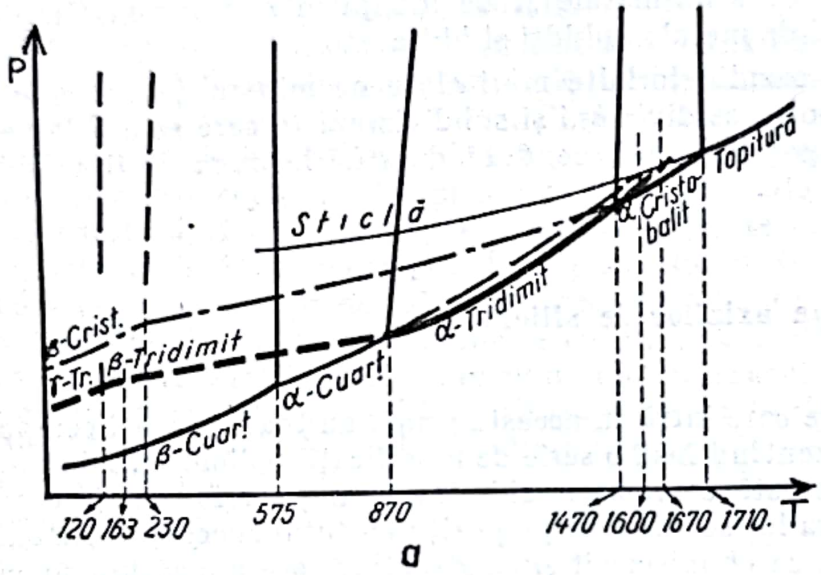
[1] Autorii americani precum și unii europeni notează modificațiile invers: α-cuarț modificația romboedrică (cuarțul obișnuit), iar β-cuarț modificația hexagonală.

Scanned with OKEN Scanner

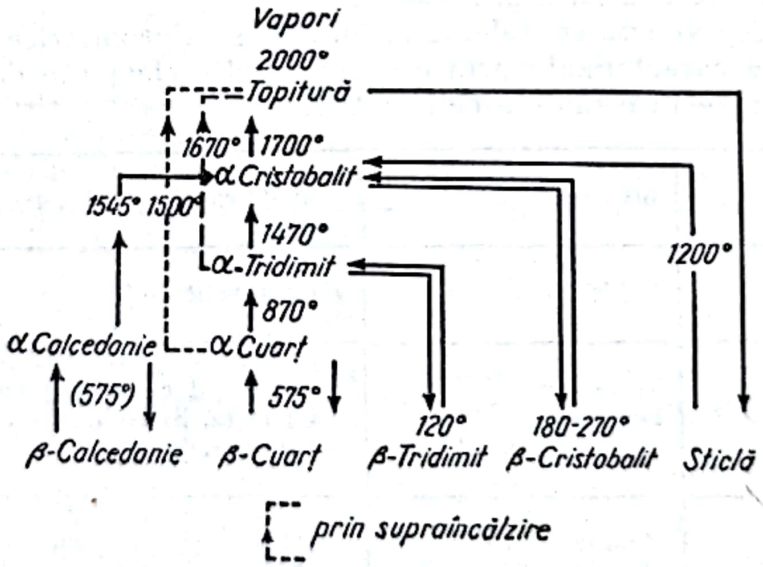
Numeroasele sale faze solide își încep transformările enantiotrope sub 100°C și se continuă pînă la 2000°C, pînă cînd ajung la faza de vapori, servind astfel ca un termometru geologic. Principalele transformări pînă la topitură sînt reprezentate în fig. 200 *a*:

$$\text{Cuarț} \overset{573^\circ}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-Cuarț} \overset{870^\circ}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-Tridimit} \overset{1\,470}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-Cristobalit} \rightleftharpoons \text{topitură}$$

Mersul transformărilor la supraîncălzirea SiO_2 este redat în fig. 200 *b* prin liniile punctate sfîrșite cu săgeată.



a



b

Fig. 200. Principalele transformări ale SiO_2:
a — în funcție de presiune și temperatură; *b* — la supraîncălzire.

Scanned with OKEN Scanner

Unele din aceste transformări se fac cu multă uşurinţă, altele într-un timp foarte îndelungat, putînd fi însă accelerate prin intervenţia unui mineralizator. Transformarea se produce uşor cînd între cele două faze nu există o mare deosebire în structura cristalină. Astfel:

$$\beta\text{-Cuarţ} \underset{}{\overset{573^\circ}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{-Cuarţ}$$

$$\beta\text{-Tridimit} \underset{}{\overset{120^\circ}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{-Tridimit}$$

$$\beta\text{-Cristobalit} \underset{}{\overset{180-270^\circ}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{-Cristobalit}$$

Se produc cu greutate transformările:

$$\text{Cuarţ} \rightleftharpoons \text{Tridimit}$$
$$\text{Tridimit} \rightleftharpoons \text{Cristobalit}$$
$$\text{Cristobalit} \rightleftharpoons \text{Topitură}$$

În laborator aceste transformări pot fi accelerate şi produse cu uşurinţă prin adăugare de wolframat de sodiu. Din cauza transformărilor din ultima categorie, multe faze instabile rămîn neschimbate prin răcire rapidă. Din aceste considerente şi ţinînd seamă de geneză, SiO_2 este prezentat în această lucrare ca o grupă aparte, în care intră atît varietăţile sale cristalizate cît şi cele necristalizate. Formele cristalizate sînt cuarţul, tridimitul, cristobalitul, coesitul şi stishovitul, la care se adaugă forme de temperatură înaltă şi de temperatură scăzută. Formele necristalizate sînt şi ele bine cunoscute începînd de la calcedonii pînă la opal.

Cuarţul — SiO_2. Romboedric (trapezoedric); D_3^4 şi D_3^6, $c/a=1:100$ cu structurile din fig. 201 în care $a_0=4{,}913$, $c_0=5{,}405$ Å; $Z=3$. Axa $c=1{,}09997$. Prezintă un număr mare de forme, foarte variate. Romboedrul simplu e foarte rar; se găseşte însă foarte des combinat cu forma prismatică. Formele cele

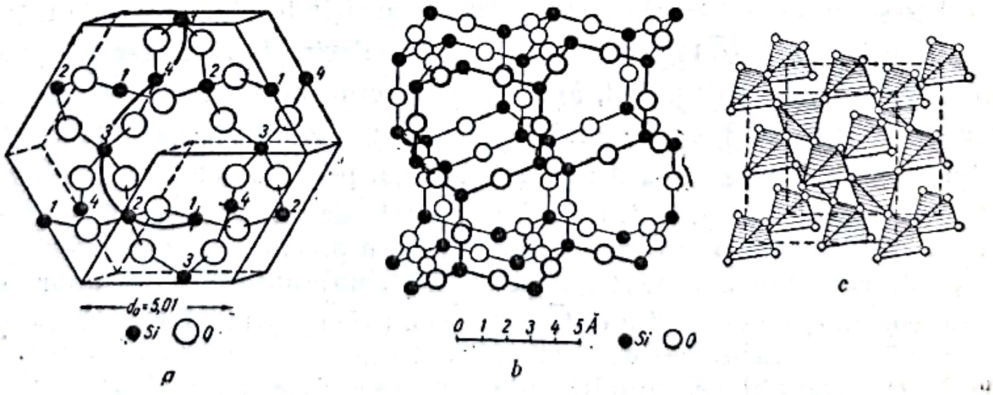


Fig. 201. Structurile cuarţului:
a şi *b* — cuarţul de temperatură înaltă (se observă aşezarea helicoidală levogiră (*1, 2, 3, 4* a ionilor de Si); *b* — α-tridimit, modificaţie de temperatură înaltă; *c* — cristobalit.

mai frecvent întîlnite sînt acelea care prezintă feţele prismei hexagonale de specia I (fig. 202, *a*—*d*) $(10\bar{1}0)$ striate orizontal, romboedrii $(10\bar{1}1)$ şi $(01\bar{1}1)$ deseori egal dezvoltate, apoi bipiramida trigonală $(11\bar{2}1)$ şi trapezoedrii $(51\bar{6}1)$ şi (4151). De obicei feţele romboedrului direct $(10\bar{1}1)$ apar mai strălucitoare şi mai dezvoltate decît ale romboedrului $(01\bar{1}1)$, care cîteodată se reduc la mici

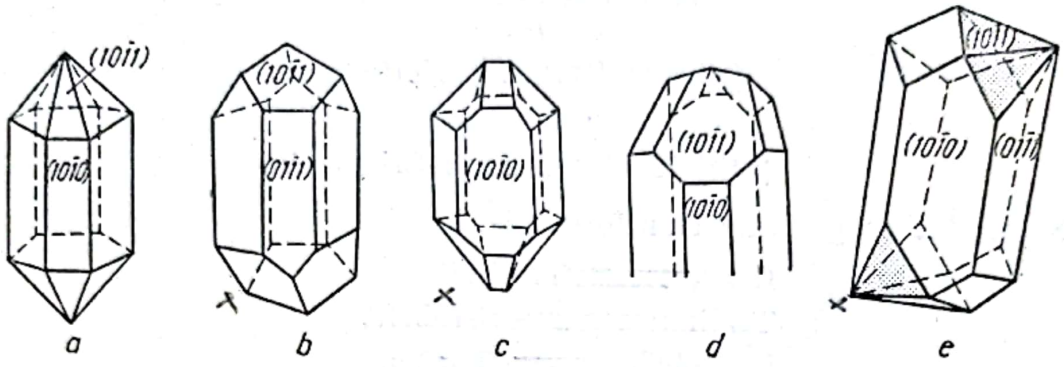


Fig. 202. Forme frecvente ale cuarţului:
a, *b*, *c*, *d* — forme cu dezvoltări deosebite ale diferitelor feţe; *e* — dezvoltarea mare a feţei $(10\bar{1}1)$.

feţe triunghiulare mate sau lipsesc cu totul, pe cînd celelalte iau o formă pentagonală. Feţele romboedrului direct prezintă de asemenea cîteodată coroziuni de forma unor triunghiuri isoscele (fig. 202, *a*). Uneori feţele prismei şi ale romboedrului iau o mare dezvoltare, imprimînd cristalelor o formă turtită.

Cînd dezvoltarea este după o direcţie oblică, atunci cristalele iau o formă răsucită, iar cînd este dezvoltată una din feţele romboedrului direct $(10\bar{1}1)$, cristalul este terminat cu un vîrf şi o muchie ascuţită (colţul din dreapta haşurat al fig. 202, *e*).

Se mai cunosc şi alte diferite combinaţii dintre feţele de prismă cu romboedri sau cu diferite feţe ale unei piramide trigonale. Acestea apar rar şi sînt foarte strălucitoare. Feţele notate cu *x* în fig. 203 *a* sînt ale unui trapezoedru trigonal $(51\bar{6}1)$. Ele se numesc feţe plagiedre şi, după poziţia lor în raport de faţa romboedrului primitiv $(10\bar{1}1)$, se disting cristale *dextrogire*, cînd ele se găsesc în dreapta feţelor $(10\bar{1}1)$ (fig. 203, *b*) şi levogire cînd acestea se găsesc la stînga feţelor $(10\bar{1}1)$ (fig. 203, *a*). Se mai observă că: formele de cristale dextrogire au feţele $(11\bar{2}1)$ striate de la dreapta la stînga, pe cînd cele levogire au feţele $(\bar{2}111)$ striate invers (fig. 204, *a b*). Dacă feţele de trapezoedru lipsesc, atunci cristalele dextro- şi levogire se deosebesc numai pe cale optică sau cu ajutorul figurilor de coroziune. Se mai găsesc şi alte combinaţii în care apar şi unele feţe mai speciale, de exemplu: $(40\bar{4}1)$, $(30\bar{3}1)$, $(07\bar{7}1)$, $(011.\bar{1}1.1)$, $(41\bar{5}1)$, $(31\bar{4}1)$.

Cuarţul prezintă macle de mai multe tipuri:

1) Macla Dauphinée, numită şi de l'Oisans sau macla fizicienilor (fig. 205, *a*), la care feţele de prismă a doi indivizi drepţi sau stîngi care se maclează sînt în aşa fel interpătrunse încît se găsesc în acelaşi plan, iar interpătrunderea celor doi indivizi este atît de perfectă încît se prezintă ca un cristal unitar

Scanned with OKEN Scanner

constituit. Se deosebeşte însă faţă de cristalul simplu prin faptul că feţele de trapezoedru $(5\bar{1}61)$, respectiv $(6\bar{1}\bar{5}1)$ apar dublate şi se deduc una din alta printr-o rotire de 60° şi nu de 120° (cum se întîmplă la cristalul simplu) în jurul axei (0001) sau $[10\bar{1}0]$. În atare situaţie axele optice ale ambilor indivizi apar paralele şi prin urmare structura de maclă nu poate fi stabilită optic, ci numai prin operaţia de corodare. Suprafeţele de asociere ale maclei apar si-

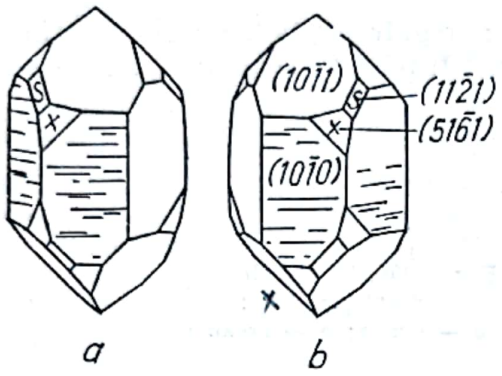


Fig. 203. Cristale de cuarţ cu feţe plagiedre:
a — levogir; *b* — dextrogir.

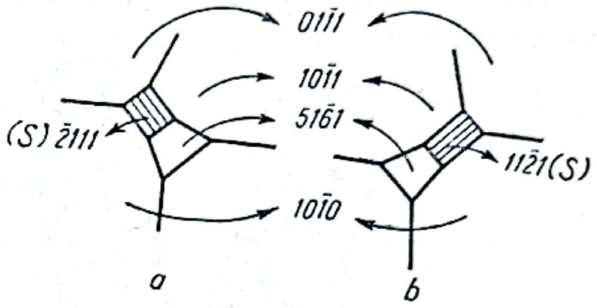


Fig. 204. Striurile feţelor plagiedre:
a — la cristale levogire; *b* — la cristale dextrogire.

nuoase (fig. 205, *a*). Simetria maclei aparţine clasei trapezoidale de la sistemul hexagonal. Se întîlneşte mai des în Dauphinée şi în Alpii elveţieni. Mai este numită şi *macla electrică*.

2) Macla japoneză (fig. 205, *b*) apare după faţa $(11\bar{2}2)$, în care axele principale ale cristalelor prezintă o poziţie aproape perpendiculară una pe alta,

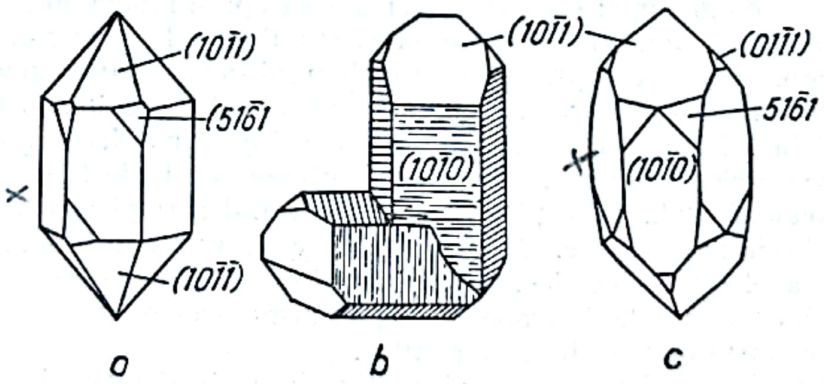


Fig. 205. Maclele cuarţului:
a — macla de tip Dauphiné; *b* — macla de tip japonez; *c* — macla de tip brazilian.

indivizii fiind concrescuţi după un unghi de 84°33′. Această maclă, numită şi *la Gardette*, se întîlneşte în Japonia, în Italia la Traversella, în S.U.A. (Arizona) etc.

3) Macla braziliană sau macla optică, în care un cristal levogir se maclează cu unul dextrogir după o faţă de prismă de specia II $(11\bar{2}0)$ prezentînd aspectul

unui cristal unic, care însă e lipsit de puterea rotatorie (fig. 205, *c*). Aceasta se observă mai ales la ametistele din Brazilia şi se poate uşor pune în evidenţă prin figurile de coroziune cu acid fluorhidric.

Se cunosc şi macle ale cuarţului care sînt rarităţi *macla Esterel*, în care planul de maclă este faţa $(10\bar{1}1)$, macla *sardiniană* după $(10\bar{1}2)$, *macla Belowda-Beacon* după $(30\bar{3}2)$, *macla Cornish* după $(20\bar{2}1)$, *macla Wheal Coates după* $(21\bar{3}1)$ şi *macla Pierre Levée* după $(21\bar{3}3)$.

S-au mai întîlnit de asemeni la cuarţ agregate cristaline răsucite stînga-dreapta sau în spirală (fig. 206 *a*, *b*) care pot fi puse pe seama unor deficienţe de creştere.

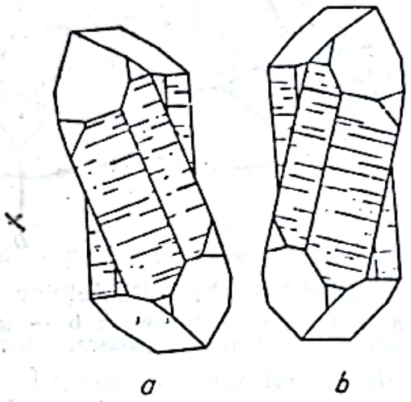


Fig. 206. Cristale de cuarţ răsucite:
a — stînga; *b* — dreapta.

Cuarţul clivează foarte greu după feţele de romboedru $(10\bar{1}1)$. Are spărtura concoidală. Durit. 7. Gr. sp. 2,65. Incolor şi transparent. Poate fi colorat prin radiaţii radioactive, în gălbui, brun-negru, roş, violet, verde. Luciu sticlos; în spărtură gras. Uniax. Optic (+). $n_0=1{,}5442$, $n_e=1{,}5533$. Pentru a vedea în lumina convergentă inelele şi crucea neagră trebuie ca lamela să aibă mai puţin de 2 mm de grosime; cînd este mai groasă apare fenomenul polarizaţiei rotatorii stînga sau dreapta, după cum cristalul este levogir sau dextrogir. Sub microscop, se constată prezenţa de incluziuni lichide sau gazoase, care în unele cristale sînt destul de mari încît pot fi văzute şi cu ochiul liber.

Insolubil în acizi, afară de HF. Solubil prin topire cu Na_2CO_3 sau K_2CO_3. În flacăra oxidrică se topeşte, dar pierde puterea rotatorie (dacă o are), iar densitatea scade la 2,2. Este piezoelectric, apărînd sarcini electrice sub influenţa tensiunilor mecanice. Axele binare, care unesc mijlocul muchiilor laterale, sînt axele piezoelectrice. Fiecare capăt de axă binară care se reazemă pe muchia tăiată de feţele de trapezoedru, în urma acestor tensiuni se încarcă negativ, iar capătul opus se încarcă pozitiv.

Conţine: 46,7% Si, 53,3% O. Mai conţine impurităţi mecanice, incluziuni gazoase sau lichide (de ex. CO_2, H_2O hidrocarburi) şi incluziuni solide (NaCl, $CaCO_2$, TiO_2, actinot şi altele).

Genetic formarea sa este în legătură cu procese geologice variate. Astfel se poate forma endogen, prin procese lichid magmatice, intrînd în compoziţia rocilor eruptive intrusive şi efuzive. Fenocristalele de cuarţ au în rocile efuzive o structură zonară şi pot conţine de multe ori incluziuni de sticlă vulcanică.

Prin procese pegmatit-pneumatolitice se pot forma cristale de dimensiuni mari (de ex. cuarţ fumuriu, morion, ametist etc.) în cavităţile pegmatitelor,

Scanned with OKEN Scanner

în asociaţie cu feldspaţi, muscovit, sau cu topaz, beril, turmalină etc. În această situaţie poate forma concreşteri regulate cu ortoza şi microclinul, în care îşi păstrează tot timpul aceeaşi orientare optică.

Prin procese hidrotermale se formează în cantităţi mari alături de casiterit, wolframit, aur, molibdenit, pirită, calcopirită, turmalină, calcit etc., conţinînd şi numeroase incluziuni gazoase, lichide şi solide.

În faza finală a activităţii hidrotermale se poate depune agat şi onix din soluţiile concentrate în silice coloidală, mai ales în golurile amigdaloide ale rocilor bazaltice şi ale diabazelor.

Se poate forma exogen atît sub formă de cuarţ cît şi sub formă de calcedonie şi opal. Ulterior, prin procese de deshidratare şi recristalizare a gelurilor de silice sau prin diageneză se poate să apară aşa-numitul *cuarţ-autigen* (de neoformaţie). Astfel format poate să se întîlnească idiomorf în geode, în fisuri sau în dolomite şi calcare, aşa cum este cazul în Italia la Carara şi în România în calcarele din Munţii Drocea, în argile, marne, gipsuri. De asemenea, poate să formeze zone de supracreştere în jurul granulelor detritice, cînd de obicei se orientează optic ca şi acestea. Poate să cuarţifice resturi de schelete organice, fosile etc.

Cuarţul autigen poate să conţină incluziuni din rocile de origine sau, din alte minerale sedimentare. În sfîrşit se poate forma prin reacţii în faza solidă în cursul metamorfismului complex, cînd poate să intre în componenţa multor şisturi cristaline.

După aspect şi mai ales structură şi culoare, SiO_2 prezintă: varietăţi fanerocristaline; criptocristaline şi amorfe.

Cristalul de stîncă este o varietate de SiO_2 indiomorfă, incoloră şi transparentă, cu feţe numeroase, cîteodată cu dimensiuni aşa de mari încît un cristal poate cîntări 300—400 kilograme (de exemplu în Madagascar) sau chiar mai mult. De exemplu, şi în Brazilia se cunosc cristale care cîntăresc 40 t.

De multe ori cristalele de cuarţ căptuşesc geode în unele roci, mai ales în şisturi cristaline sau în formaţiunile microlitice ale pegmatitelor, cînd sînt foarte bine formate. De exemplu în M-ţii Alpi la Aare şi la St. Gothard, în Tirol la Pfitsch, în Franţa la Bourg d'Oisans în Dauphinée etc. În Italia la Carara se găsesc cristale foarte strălucitoare de cuarţ, transparente şi foarte bine formate, cuprinse în marmură. În România, în regiunea Maramureş, cuarţul se găseşte aşa de bine cristalizat şi lucitor, încît i s-a dat numele de „diamant de Maramureş", cu $n_0=1{,}5444$, $n_e=1{,}5536$.

Cuarţul comun este cristalizat de obicei în prisme terminate cu doi romboedri sau numai cu unul. De multe ori se întîlneşte sub formă de pseudomorfoze pe fluorină, calcit, gips etc. Se găseşte în parageneză cu alte minerale pentru a forma roci mai ales acide ca de exemplu granite, granodiorite porfire cuarţifere sau alte roci.

Cuarţul incolor şi transparent se numeste *hialin*. Cuarţul colorat poartă diverse numiri: cînd e gălbui se numeşte *citrin* (impropriu numit goldtopaz); cuarţul brun se numeşte *cuarţ fumuriu*; cuarţul brun închis, aproape negru şi în cristale mai mari, se numeşte *morion* (smoky-cuarţ); cuarţul verde se numeşte *cuarţ cloritos* (conţine lame de clorit); varietatea colorată în violet

Scanned with OKEN Scanner

se numeşte *ametist*, se găseşte şi sub formă de bipiramide fără feţe de prismă sau în cristale prismatice terminate numai cu feţele romboedrului direct. Încălzit la 250° dispare culoarea.

Se mai cunosc varietăţi de cuarţ cu alte culori sau cu incluziuni cum sînt: *cuarţul roz*, care se prezintă în mase izolate, alb-roşietic, sau roz-roşietic (colorat prin oxid de titan în ace fine de rutil sau Mn^{+3}); *cuarţ safir* (*siderit*) de culoare

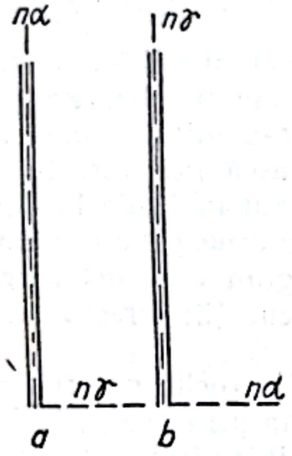


Fig. 207. Alungirea optică a fibrelor la calcedonie:
a — calcedonită; *b* — cuarţină.

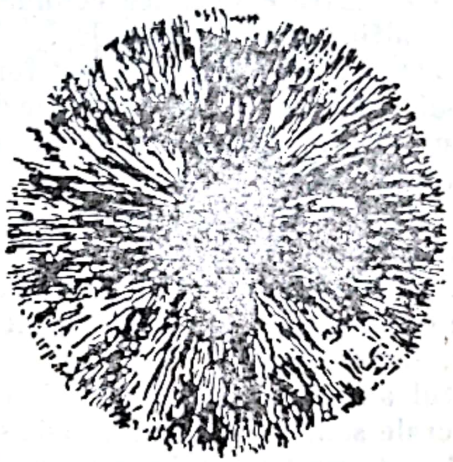


Fig. 208. Sferulit de calcedonie.

albastră sau indigo; *cuarţ sagenitic*, care conţine incluziuni aciculare de rutil sau alte minerale aciculare (turmalină neagră, goethit, stibină, azbest, actinot, epidot etc.); *praz-opal*=cuarţ verzui; *ochi de pisică*=cuarţ alb-verzui, gri-verzui, roş, brun, prezentînd în interior fibre fine de amiant, care-i dau aspect particular; *ochi de tigru*=cuarţ în culori galbene-brune, gălbui sau chiar albastre; *aventurin*=cuarţ galben, roşu sau brun, prezentînd multe lamele de mica, care reflectă lumina şi dau numeroase puncte luminoase; *cuarţ fibros*=cuarţ în agregate fibroase paralele, colorate în brun sau albastru (interpretat şi ca pseudomorfoză de crocidolit.

Varietăţile criptocristaline ale cuarţului, considerate în general „calcedonii", poartă diferite denumiri, funcţie de structură şi de culoare.

Calcedonia este o varietate de cuarţ fibros, formată prin degelificarea gelului de SiO_2. În natură se observă o trecere gradată de la gelul de hidroxid de siliciu (opal) prin degelificare la calcedonie (microcristalină) şi apoi la cuarţul propriu-zis (cristalizat). După alungirea optică a fibrelor se pot distinge formele de *calcedonită*, *cuarţină* (fig. 207) şi *lutecit*. Menţionăm că termenul generic de calcedonie cuprinde pe toate cele trei forme.

Calcedonia posedă caractere apropiate de ale cuarţului, fiind incoloră şi cu relief asemănător. Fibrele apar grupate în concreţiuni sferolitice sau snopi (v. fig. 208) fiind toate optic pozitive. Cuarţina apare alungită după

n_γ, calcedonita după n_α iar lutecitul după n_β prezetînd însă şi orientări variabile. Se mai prezintă şi sub formă de stalactite. În mase compacte este translucidă.

După culoare calcedonia poartă diferite denumiri: *carneol*, cînd este roşie; *sardonix* cînd este brună sau roşie, *plasma*, cînd este verde; *heliotrop* cînd este verde cu pete roşii de sînge; *crisopraz*, cînd este verde de măr; *moosagat*, cînd are dungi verzi alternînd cu brune; *agat*, cînd prezintă zone concentrice regulate şi colorate în mod diferit (de la rîul Achates în Sicilia); *onix*=agat cu benzi mari, regulate şi frumos colorate.

Silexul este calcedonie compactă. Se cunosc varietăţile: *silex piromac* (cremene) cu spărtură aschioasă; *silex negru* (*flanit*), silex cornos, silex csiloid (lemnos) etc. Silexul gresiform se numeşte *jasp* (se cunosc varietăţile: jasp negru sau cuarţ lidian, care se întrebuinţează ca piatră de încercare pentru bijuterii).

În România se întîlneşte cuarţ în componenţa granitelor din Carpaţii Meridionali, Munţii Apuseni şi Dobrogea, cît şi în filoanele pegmatitice sau cuarţifere legate de acestea; în mineralizaţiile pirometasomatice şi hipotermale din Banat şi Munţii Apuseni; în filoane hidrotermale din Carpaţii Orientali şi din sudul Munţilor Apuseni (unde se găsesc respectiv „diamantele de Maramureş" şi varietăţi de ametist); în Munţii Vlădeasa unde apare în druzele porfirelor microgranitice sub forma cuarţului drept $(10\bar{1}0)$, $(40\bar{4}1)$ etc. şi stîng $(01\bar{1}1)$, $(10.0.\bar{1}0.1)$ etc., de asemenea macle Dauphinée stîngă şi dreaptă. La Roşia Montană s-au găsit macle Estéreel în riolite foarte alterate. Sub formă de gresii, cuarţite şi nisipuri se găseşte în multe locuri din Carpaţii Orientali, Meridionali şi Apuseni, etc.

Calcedonia apare în ţara noastră în numeroase formaţiuni geologice, în Munţii Metaliferi la Techerău, Munţii Trascău la Remetea, în Munţii Gutîi în silicolitele organogene (mai ales în radiolarite) din Carpaţii Orientali şi din alte părţi. În Munţii Banatului a fost semnalată varietatea nicheliferă (crisopraz), iar la Trestia în regiunea Brad au fost găsite pseudomorfoze după fluorină şi descrise drept o varietate specială, albastră, denumită *cubosilicit*.

În Elveţia, în Franţa la Dauphinée, în Italia la Piemont şi Carara se găsesc cele mai frumoase cristale de cuarţ. Cristale de cuarţ fumuriu de o mare frumuseţe şi cu forme foarte complicate se întîlnesc în Alpii centrali şi în Scoţia. Cele mai frumoase cristale de ametist, pe lîngă cele aflate în România, se mai întîlnesc în India, în Ceylon, Iran, Brazilia (topaz oriental, cuarţul galben sau brun). În Elveţia la Rabenstein se găseşte cuarţ roz, în R. D. Germană în mai multe locuri apare crisopraz. În U.R.S.S. în pegmatite la Murzinsk, Lipovsk, Saitansk etc. se întîlnesc druze cu cristal de stîncă fumuriu şi ametist, la Adun-Cilo, tot în pegmatite se găseşte morion şi ametist, la Primagnitogorsk-jaspuri roşii, iar la Kalgan jaspuri verzi-cenuşii.

În insulele Feroe se găsesc eşantioane foarte frumoase de calcedonie. Agate se găsesc în Arabia, India şi Brazilia; crisopraz în Silezia; aventurin în Spania; ochi de pisică în Ceylon, în M-ţii Harz şi în Bavaria; plasma în India şi China; heliotrop în Siberia şi în insulele Hebride. În Statele Unite se cunosc varietăţi de SiO_2 în foarte multe localităţi: din statele New York şi Massachusetts, apoi Minesota, Arizona, Michigan, Colorado ş.a.

Scanned with OKEN Scanner

Toate varietăţile de cuarţ au utilizări importante. Cristalul de stîncă este întrebuinţat în optică şi, împreună cu ametistul, ca pietre semipreţioase. Cuarţul fumuriu, cuarţul roz, aventurinul, crisoprazul, ochi de pisică se folosesc în bijuterie şi ceasornicărie. Calcedonia şi agatul sînt întrebuinţate ca pietre de ornamentaţie.

Sub formă de nisip, cuarţul este întrebuinţat la fabricarea sticlei, în metalurgie, în construcţii etc. În ultima vreme se întrebuinţează în radiotehnică, la confecţionarea plăcilor piezoelectrice, pentru stabilizatori de unde radiofonice, ca rezonatori etc. În mecanica de precizie la confecţionarea lagărelor prismelor de sprijin etc., la fabricarea vaselor de laborator, lămpilor de cuarţ cu vapori de mercur, la fabricarea carburii de siliciu-carboruundum.

Tridimit — SiO_2. Hexagonal la temperatură înaltă: D^4_{6h}, cu $c/a=1{,}650$. Reţeaua se prezintă ca în fig. 201 *b*; $Z=4$. Se găseşte sub formă de tablete hexagonale (fig. 209), avînd pînă la 4 mm diametru, compus în principal din feţele (0001) $(10\bar{1}0)$ şi mai rar din feţele: $(10\bar{1}1)$ $(11\bar{2}0)$ $(32\bar{5}0)$.

Tabletele se reunesc în macle compuse din doi şi mai ales trei indivizi (de unde şi numele), avînd ca plan de maclă faţa de $(10\bar{1}6)$ şi mai rar $(30\bar{3}4)$. Adesea ambele feluri de maclă se combină una cu alta. În fig. 210, cristalele *I* şi *II* sînt maclate după $(30\bar{3}4)$ iar cristalele *II* şi *III* după $(10\bar{1}6)$. Cristalul *III* nu pătrunde pînă la linia mediană. Adeseori prezintă macle polisintetice, care se grupează în mase cu aspect globular. Tridimitul nu se comportă la microscop ca un cristal uniax, ci ca un cristal biax. Dacă se examinează o lamelă de tridimit la temperatura ordinară, în lumina paralelă între nicoli în cruce, ea se comportă ca o substanţă biaxă, care după încălzire devine uniaxă pozitivă. Temperatura de trecere dintr-o stare în alta este de 130° cînd devine rombic, şi cînd poartă denumirea de *tridimit de temperatură scăzută* cu $a_0=9{,}91$, $b_0=17{,}18$, $c_0=40{,}69$ Å; $Z=160$. Prin răcire tridimitul îşi recapătă

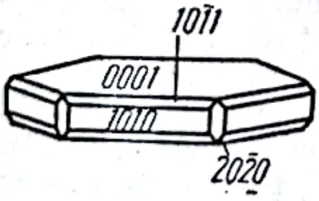


Fig. 209. Cristal de tridimit.

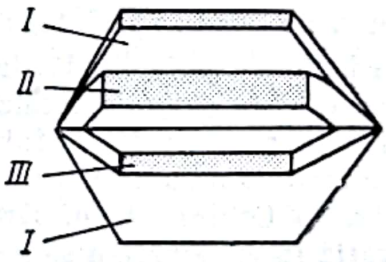


Fig. 210. Maclă ciclică de tridimit.

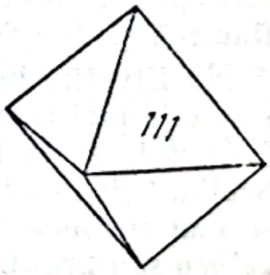


Fig. 211. Cristal de cristobalit.

proprietatea de a fi biax. Clivează după bază (0001), însă nu uşor şi mai rar după $(10\bar{1}0)$. Durit. 6,5—6. Gr. sp. 2,28—2,3. Incolor cu luciu clar sticlos sau adesea tulbure. Transparent pînă la transparent-translucid. $n_x=1{,}478$, $n_y=1{,}479$, $n_z=1{,}481$.

Adesea un Si din formulă (SiO_2) este înlocuit prin NaAl sau prin $NaCaAl_3$ pentru 3Si. Se topeşte greu. Solubil în soluţie de NaOH saturată şi la cald. Gr. sp. 2,2 (egală cu a cuarţului topit).

Scanned with OKEN Scanner

Observaţii asupra producerii tridimitului în andezitele din erupţia de la Montagne Pelée au arătat că prezenţa vaporilor de apă este absolut necesară pentru formarea sa.

În orice caz tridimitul este un mineral care se formează în legătură cu rocile efuzive, mai ales cu cele care au uneori caractere acide, depunîndu-se în porii sau în crăpăturile acestora. Aşa se întîlneşte în România în andezitele cuarţifere de la Căpuşul Mic (Huedin) sau în feluritele andezite din Munţii Călimani-Harghita, depus în porii şi cavităţile acestora, apoi la Uroiu lîngă Deva ca un produs pneumatolitic împreună cu pseudobrookit şi hiptersten.

În alte părţi se mai găseşte în Mexic la San Cristobal în crăpăturile trachitelor şi mai ales în Colorado în lavele de la San Juan, în Franţa la Puy Capucin şi Puy-de Dome, în lavele vulcanilor Etna din Sicilia şi Muntele Pelée din Martinica, în Japonia la Kobősan, Higo etc.

Cristobalit. Varietate tulbure de SiO_2. Cristalizează cubic, prezentînd mai ales feţele de (111) (fig. 211) şi subordonat feţele (100). De multe ori cristalele au aspect de maclă identică cu a spinelului, dar tabulară. La temperatură obişnuită este anizotrop şi anume tetragonal (β-cristobalit). Între 180—270° se transformă în modificaţia cubică izotropă α-cristobalit, a cărei reţea este ca în fig. 201, *c*. Grupa spaţială T_d, cu $a_0=7{,}12$ Å.

β-cristobalitul posedă o reţea contrată pe feţe D_4^4, cu $a_0=4{,}97$, $c_0=6{,}93$ Å; $Z=4$. Durit. 6,5. Gr. sp. 2,32; $n=1{,}485$. La transformare (prin răcire bruscă) trece într-o masă cristalină cu aspect sferic avînd gr. sp.=2,20 şi $n=1{,}479$.

Cristobalitul se formează pe crăpăturile rocilor efusive, brusc răcite. Împreună cu α-tridimit se găseşte în Mexic la San Cristobal şi în Stalele Unite la Tuscan Springs. Tot în S.U.A. se mai întîlneşte ca component al multor agate şi bentonite din Wyoming (30%). Se găseşte de asemenea în R.F.G. în lavele de la Mayen, în India la Ellora Hohlen, Haiderabad (pe mordenit). Apare şi în meteorite. Sintetic se obţine cu uşurinţă la fabricarea sticlei de cuarţ şi de asemenea în procesul de ardere a cărămizilor „dinas".

Bobkovit — SiO_2 cu 3% $Al_2O_3+K_2O$. Pare să cristalizeze cubic. Microcristalin, cu a_0 probabil 12,15 Å; $Z=40$. Gr. sp. şi indice de refracţie apropiate de ale cristobalitului. Apare în carbonatite în Siberia de est.

Lechatelierit. Sticlă naturală de SiO_2 care se produce în urma descărcărilor electrice într-o masă de nisipuri. Ca urmare a acestor acţiuni are loc o topire locală a nisipurilor sub formă de tuburi, care se mai numesc încă şi *fulgurite*. Durit. 7. Gr. sp. 2,20. Incolor. De obicei colorat după impurităţile aflate în nisipuri; $n=1{,}459$. La temperatura obişnuită se menţine multă vreme.

Melanoflogit. Se întîlneşte în foarte mici cristale cubice (cu $a_0=13$ Å; $Z=48$) şi în agregate sferice. Apare în pseudomorfoze după cuarţ şi după cristobalit de temperatură înaltă, de asemenea după calcit şi celestină, sau sub formă de încrustaţii în silice opalizată şi în cristale de sulf de la Girgenti în Sicilia şi la Agrigento.

Scanned with OKEN Scanner

Keatit (silice-K): D_4^4, cu $a_0=7{,}46$, $c_0=8{,}61$ Å; $Z=12$. Este o substanţă sintetică cunoscută sub forma unei modificaţii de înaltă presiune a SiO_2, cu gr. sp.=2,502.

Coesit — SiO_2. Monoclinic, pseudohexagonal; $a_0=7{,}23$, $b_0=12{,}52$, $c_0=7{,}23$ Å; $\beta=120°$; $Z=16$. Reţeaua este constituită din cîte 4 inele de tetraedri de SiO_4. Apare sub forma unor prisme plate, incolore, $n_0=1{,}597$, $n_e=1{,}595$. Gr. sp. 3,01. Insolubil în HF. Structural, reprezintă modificaţia cea mai strîns împachetată a bioxidului de siliciu (densă). Se formează în condiţii de presiuni extrem de înalte. Mai întîi a fost preparat sintetic, apoi s-a găsit în gresie şi în granitele unui crater meteoric în S.U.A. (Arizona) la Canon Diablo şi în R.F.G. la Nordlinger Ries (în Bayern).

Stishovit — SiO_2. Modificaţie (cunoscută în ultima vreme) de foarte înaltă presiune. Tetragonal, izotip cu rutilul. Structural apare cu Si în coordinaţie octaedrică, cu $a_0=4{,}18$, $b_0=2{,}66$ Å. Gr. sp.=4,28. Ca şi coesitul şi alături de acesta se găseşte în meteorite.

Opal — SiO_2+aq. Amorf, forma hidratată a silicei, reţinînd apă adsorbită. Prin degelificare şi pierderea întregii cantităţi de apă trece în calcedonie şi mai departe în cuarţ. Se prezintă sub formă de mase compacte sau în mase rotunjite cu tubercule, stalactitic sau ca lemn opalizat. Adesea în pseudomorfoze. Spărtură concoidală sau neregulată; casant. Este un component principal al unor organisme alcătuind frustulele diatomeelor, spiculii de spongieri, scheletele radiolarilor, în parte şi a unor foraminifere şi biozoare care fixează colizii de silice. De asemenea intră în compoziţia tulpinelor de graminee şi în compoziţia nodurilor de equisetacee. În unele roci (gaize) are tendinţa de a se separa în globule (opal globular), care apoi se pot separa în mici perle (perlitic). Acestea se grupează apoi în sferule, mai ales în jurul spiculelor de spongieri. Durit. 5,5—6,5. Gr. sp. 1,9—2,3. Incolor sau colorat divers (în galben, roşu, brun, verde, gri, albastru) din cauza diferitelor impurităţi, în special a fierului. Luciu gras (varietăţile poroase) sau sticlos. Unele varietăţi apar diferit colorate cînd sînt privite din direcţii diferite, prezentînd ceea ce denumim focuri de lumină. Isotrop, cu $n=1{,}38—1{,}46$ (variabil după cantitatea de apă). Isotropismul îl diferenţiază de cuarţ şi calcedonie, ca şi densitatea redusă şi duritatea mai mică.

Cantitatea de H_2O variază între 1 şi 21%. Toate varietăţile de opal pot pierde o parte din apă prin uscare chiar în exicator, dar cea mai mare parte a apei se pierde în jur de 100°C (altele la temperaturi cuprinse între 100 şi 250°C). Mai conţine mici cantităţi de oxizi de Fe, Al, Ca, Mg. Încălzit în tub închis dă apă. La suflător decrepită, este infuzibil şi se comportă ca şi cuarţul. Solubil complet în soluţii alcaline fierbinţi şi HF.

Rezultă din depuneri ale izvoarelor hidrotermale şi geiserelor în regiunile vulcanice, formînd tufuri silicioase şi geiserite, uneori stalactite albe transparente cu reflexe sidefoase; alteori poate fi întîlnit ca produs al proceselor hidrotermale de temperatură scăzută, fie ca gangă în unele filoane, fie umplînd druzele şi diaclazele unor roci, cum se întîlnesc în România în M-ţii Apuseni la Techerău, Crăciuneşti, Brad, Almaşul Mare şi în unele locuri din Carpaţii Orientali.

Scanned with OKEN Scanner

Frecvent apare ca produs exogen rezultat din descompunerea silicaţilor în cursul procesului de alterare a diverselor tipuri de roci, mai ales a celor ultrabazice, cu care ocazie silicea silicaţilor trece mai întîi sub formă de „sol" pentru ca după aceea, prin coagulare, să precipite sau să intre în soluţii urmînd a-şi continua acţiunile sale metasomatice.

În România se întîlneşte în diferite formaţiuni exogene, fiind componentul principal al rocilor silicioase organogene (diatomite şi radiolarite) de la Racoşul de Sus, Adamclisi, Pojorîta şi al jaspurilor din Munţii Drocea şi de la Tîrgul Ocna.

Formează de asemenea cimentul unor gresii din Carpaţii Orientali (gresia de Kliva) sau substituie substanţa lemnoasă a unor fragmente de plante superioare din formaţiunile vulcanogen-sedimentare ale munţilor vulcanici din Carpaţii Orientali.

U.R.S.S. zăcăminte de opal (*opace, tripoli* şi *diatomite*) se întîlnesc la Ulioanovsk, Saratov în Transcaucaz.

Mai sînt cunoscute zăcăminte în Cehoslovacia, Italia, Tripolitania (de unde şi numele de *tripoli*), în Australia etc.

Opalul prezintă numeroase varietăţi, din care mai principale sînt:

Hialit (sticla lui Muller). Se prezintă în formă de concreţiuni globulare transparente şi incolore, sau cruste cu suprafaţă globulară în roci vulcanice sau în diaclaze ale granitelor (reniform, stalactitic). Luciu sticlos. Puternic fluorescent. Gr. sp. 2,15—2,18. Conţine 3% apă. Se întîlneşte în mai multe locuri dar mai cu seamă în R. F. Germania la Kaiserstuhl.

Geyserit (sinter silicios). Culoare albă sau gri. Poros sau stalactitic, în filamente şi alte forme frumoase; alteori masiv compact sau solzos. Rareori transparent; de obicei opac, în aer devenind pulverulent. Formează depozite concreţionare în geyserele de la Yellowstone Park (S.U.A.), din Islanda şi Noua Zeelandă. *Fioritul* este o varietate translucidă pînă la opac de sinter silicios.

Cacholong. Compact sau în mase granulare, de culoare albăstrui deschis, roşietic deschis, alb gălbui, mat, opac.

Opal nobil. Compact, în blocuri albe-gălbui sau albe, albăstrui. Strălucitor, semitransparent sau translucid cu frumoase jocuri de culori. Se întîlneşte în Cehoslovacia lîngă Kosice.

Opal de foc (*Feueropal*). Compact. În mase rotunjite, de culoare roşie de iacint, galben de miere. Foarte strălucitor şi transparent cu aspect irizant. Se întîlneşte în S.U.A., în Mexic, în Asia Mică la Simav unde se găsesc cele mai frumoase exemplare, şi în alte părţi.

Opal comun. Compact sau în mase rotunjite, adesea în fragmente, stalactite sau pseudomorfoze. Culoare alb, gri, verde, roşu sau brun. Luciu gras. Semitransparent sau translucid. După culoare capătă diverse numiri: opal lăptos, opal rezinit etc.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrofan (*opal lăptos*) un amestec de opal nobil şi opal comun, care a pierdut o parte din apă şi prin urmare şi jocurile de culori, strălucirea şi transparenţa, dar pe care le cîştigă cînd e introdus în apă. Se prinde de limbă.

Semi-opal. Compact, în mase stratificate sau rotunjite, în fragmente mari, stalactite, lemn silicifiat cu structura fibroasă uşor de recunoscut. Culoare alb, gri, galben, roşu, brun sau negru. Cu o slabă strălucire grasă, translucid sau opac.

Jasp-opal. Compact, de culoare roşie de sînge sau cărămizie galben etc. Luciu gras. Opac. Gr. sp. 2,5. Conţine mult oxid de fier.

Menilit. Tubercule, depozite şi pături subţiri de culoare brună, gri-gălbuie. Puţin strălucitor sau mat. Opac. Numele său vine de la localitatea Menil-montant lîngă Paris, unde se găseşte.

Tripoli. Format din schelete de radiolari şi diatomee. Se găseşte în mase mari pulverulente. Utilizat la pulbere de lustruit metalele.

Diferitele varietăţi de opal se găsesc în geode şi crăpături din roci, mai ales în trachite şi porfire.

Opalul are diferite întrebuinţări: cel nobil se utilizează ca piatră de imitaţie. Alte varietăţi se folosesc la lustruitul diverselor piese. *Kieselgurul* (un fel de făină de silice) cu aspect cretos se întrebuinţează la confecţionarea filtrelor, a materialelor ceramice, la fabricarea cărămizilor uşoare etc.

9.2. Oxizi de semimetale, de telur şi tungsten

Arsenolit (sînge de arsen) — As_2O_3. Cubic; O_h^7, cu a_0=11,08 Å; Z=16, cu reţeaua ca în fig. 212 în grupări moleculare de As_4O_6. Se prezintă în cristale octaedrice, dar şi în cruste sau pămîntos. Clivează bine după (111). Incolor sau colorat în galben deschis. Durit.=1,5. Gr. sp. 3,88. Incolor şi mat, cu n=1,755. Sublimează la 220° fără a se topi. Pe cărbune în flacăra suflătorului depune o aureolă albă şi degajă miros de arsen. Solubil în HCl şi apă caldă. Foarte otrăvitor. Este un produs rar, de alterare mai ales a mispichelului şi cloantitului, găsindu-se alături de acestea sau de alte minerale de arsen. Mai rezultă şi din arderea cărbunilor.

În România a fost semnalat în zona de oxidare a unor filoane hidrotermale de la Cavnic, alături de realgar, auripigment, arsen, pirargirit, blendă ş.a., la Săcărîmb. La Zlatna a fost semnalat, împreună cu alte minerale de arsen sau de crom şi nichel.

Se mai întîlneşte în Cehoslovacia la Smolnik şi la Ioachimov, în R.D.G. la Andreasberg, apoi în Franţa; în California (în mase mari) şi în alte părţi.

Claudetit — As_2O_3. Monoclinic; C_{2h}^5, cu a_0=5,26, b_0=12,90, c_0=4,55 Å, β=93°,49′. Se întîlneşte tabular după (010). Clivaj perfect după (010). Durit.

Scanned with OKEN Scanner

2,5. Gr. sp. 3,85—4,15. Cristalele formează combinaţia de feţe asemănătoare cu a gipsului. Prin maclare apare pseudo-rombic. Incolor pînă la o culoare deschisă. $n_x=1{,}87$, $n_y=1{,}92$, $n_z=2{,}01$. Optic (+). Planul axelor optice paralel cu (010). Apare exclusiv ca un produs secundar, de obicei prin sublimare în galeriile cu minerale de arsen incendiate, de ex. în Cehoslovacia la Smolnik şi în Portugalia la San Domingos, Algarve. Se poate prepara sintetic.

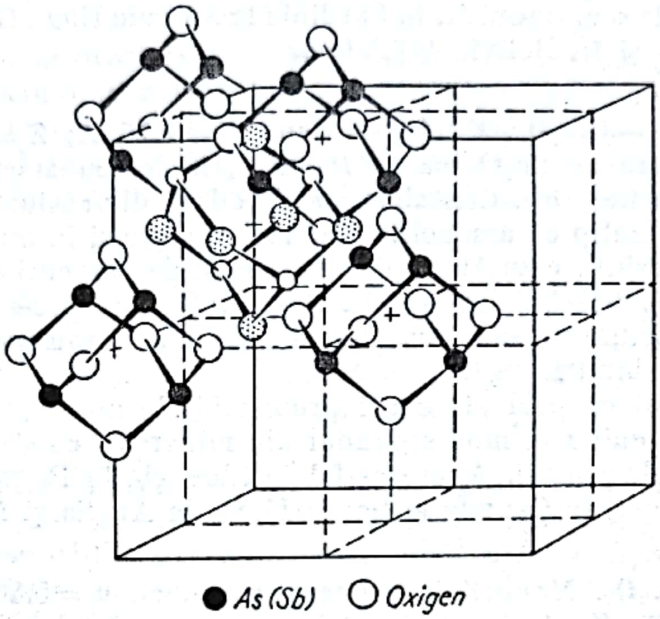


Fig. 212. Structura arsenolitului (As_2O_3) şi a senarmontitului (Sb_2O_3) cu grupări moleculare de As_4O_6 respectiv Sb_4O_6 dispuse tetraedric ca atomii de carbon în diamant.

Valentinit — Sb_2O_3. Ortorombic, cu $a_0=4{,}93$, $b_0=12{,}48$, $c_0=5{,}43$ Å; $Z=4$. Prezintă numeroase feţe. Cristalele sînt cîteodată dezvoltate după diagonala scurtă, alteori sînt turtite. Feţele pe care le prezintă sînt de obicei (110) (010) (100) (310) (054) (073) (508), precum şi altele.

Cristalele sînt uneori tabulare; pot fi reunite în grupe cu formă de evantai, de snopi, de buchet, sau de stele. Se poate întîlni şi masiv, cu structură lamelară sau granulară sau în pseudomorfoză după stibiu metalic şi stibină. Clivează bine după (010) sau (110). Este moale şi friabil. Durit. 2,5—3. Gr. sp. 5,6—5,8. Culoare alb, gri de cenuşă, alb gălbui, gri galben şi roşu; semitransparent pînă la translucid. Luciu sidefos sau adamantin; pe spărtură răşinos. $n_x=2{,}18$, $n_y\approx n_z=2{,}35$. Optic (—).

Conţine: 83,32% Sb, 16,68% O. Prin încălzire devine galben şi se topeşte într-o masă albă. În tub închis sublimează, iar pe cărbune, în flacăra de oxidare, dă o aureolă albă; în flacăra de reducere depune Sb metalic. Solubil în HCl; soluţia adăugată cu apă dă un precipitat alb.

Se formează în legătură cu procese de alterare a minereurilor bogate în Sb, mai ales cu cele bogate în stibină (antimonit); mai răspîndit însă decît senarmontitul (v. m. jos).

Scanned with OKEN Scanner

În România a fost semnalat în legătură cu filoanele hidrotermale de sulfuri complexe sau aurifere de la Baia Mare pe baritină, de la Baia Sprie alături de antimonit, mispichel etc. și în pseudomorfoză după antimonit, cît și la Săcărîmb și Măgura Topliţa.

Împreună cu alte minerale de antimoniu și rezultînd din alterarea acestora, se mai întîlnește în Cehoslovacia la Pribram, în R. D. G. la Wolfsberg în Harz și la Braunsdorf lîngă Freiberg, în Franţa la Allemont (în Dauphinée), în Algeria, alături de senarmonitit, în Sardinia la Suergiu lîngă Gerrei, în Canada, în Statele Unite și în Bolivia la Tatasi.

Senarmontit — Sb_2O_3. Cubic; O_h^7, cu a_0=11,16 Å; Z=16. Reţeaua în grupări moleculare de Sb_4O_6 ca în fig. 212, la fel cu arsenolitul. Prezintă mai ales forme octaedrice. Cristalele au cîteodată dimensiuni destul de mari, cu feţe curbate. Izotip cu arsenolitul. Se mai găsește și în mase granulare sau compacte, ce prezintă cavităţi tapisate cu cristale octaedrice. Clivează octaedric după (111). Sfărîmicios. Durit. 2—2,5. Gr. sp. 5,2—5,3. Incolor, alb sau gri. Luciu adamantin sau gras, translucid și chiar transparent. n_{Na}=2,087, adesea anormal birefringent.

Dimorf cu valentinitul ale cărui proprietăţi le are. Sublimează complet pe cărbune. Provenind în mod secundar din minereuri cu stibiu, se întîlnește mai rar decît valentinitul. Apare astfel în Slovacia la Pernek, în Algeria la Djebel, în Sardinia, în Canada la South Ham, în Anglia și în Borneo.

Bismit — Bi_2O_3. Monoclinic prismatic; C_{2h}^5, cu a_0=5,84, b_0=8,16, c_0=7,49 Å; β=113°; Z=4. Se prezintă și granular pînă la pulbere pămîntoasă. Durit. 4,5. Gr. sp. ≈9. Luciu adamantin pînă la pămîntos. Culoare gri-gălbuie pînă la gri-verzui. n_y=2,42.

În România a fost semnalat în legătură cu mineralizaţii pirometasomatice-hipotermale la Oraviţa-Ciclova Română și în pseudomorfoze după bismutină; la Băiţa Bihor în mineralizaţia de contact, sub formă de cruste cenușii gălbui alături de mai multe minerale, printre care și bismutină (probabil provenit din cosalit); în mineralizaţia hidrotermală de la Zlatna, împreună cu blendă.

Apare în asociaţie cu bismut nativ în Bolivia la Colavi, în Franţa la Meymac.

Sillenit — Bi_2O_3. Cubic; a_0=10,10 Å; Z=12. Se prezintă adesea fin granular în mase pămîntoase. Moale. Gr. sp. 8,8 (foarte curios). Luciu slab rășinos (pămîntos). Culoare galben-verde. n> 2,42. Se întîlnește în Mexic la Durango. *Russelitul* este o varietate de forma $(Bi_2W)O_3$ cu forme tetragonale. Corespunde unor cristale mixte cu WO_3; D_{2d}^{12}. Culoare albă. Se întîlnește în Cornwall la Dinas Castle.

Tellurit (ocru de telur) — TeO_2, cu 80% Te. Ortorombic cu reţeaua brookitului, sub formă de cristale prismatice cu multe feţe, mai ales (010) (111) (100) (111) etc. Cîteodată se prezintă și sub formă de foi (în Mina Rendaizi de la Izu, Japonia); adesea sub formă sferică sau sub formă de agregate radiare. Clivează perfect după (010). Durit. 2. Gr. sp. 5,9. Planul axelor optice (100). 2V aproape 90°. Culoare gălbuie pînă la gălbui deschis, sau fără culoare.

Scanned with OKEN Scanner

Luciu adamantin. $n_{xLi}=2$; $n_{yLi}=2{,}18$, $n_{zLi}=2{,}35$. Optic (+). Se formează prin oxidarea telurului nativ sau a mineralelor de telur, așa cum s-a găsit în țara noastră (de altfel pentru prima dată în lume) la Săcărîmb și la Zlatna-Almașul Mare, ca raritate, în zăcămintele hidrotermale aurifere.

Se mai găsește de asemenea în Colorado la Criple Creek. Sub numele de *paratelurit* se întîlnește o modificație tetragonală cu $a_0=4{,}81$, $c_0=7{,}61$ Å, cu gr. sp. 6,02 în Mexic la Cananea.

Tungstit (ocru de wolfram) — $WO_3 \cdot H_2O$. Ortorombic (uneori cristalele se interpătrund) sau pulverulent și pămîntos. Culoare galben verzui sau galben brun. $n_y=2{,}24$. Optic (—). Clivează perfect după (001).

Se găsește în țara noastră la Tincova-Caransebeș în skarne legate de intruziuni banatitice, apoi în Cornwall la Huntington, în Bolivia la San Antonio și în Uganda.

Meymacit — $WO_3 \cdot 2H_2O$. Este o formă coloidală a tungstitului întîlnită în Franța la Meymac, ca pseudomorfoză după scheelit. *Hidrotungstitul*-$H_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Monoclinic. Se aseamănă cu tungstitul. Clivează după (010). Gr. sp. 4,6. $n_x=1{,}70$, $n_y=1{,}95$, $n_z=2{,}04$. Foarte puternic pleocroic.

Torotungstit este în esență un oxid de tungsten și thoriu, apărînd ca un produs de desamestec al scheelitului cu WO_3 70% și ThO_2 16% alături de care se mai găsesc Al_2O_3, pămînturi rare, ZrO_2 și H_2O. Apare masiv sau în cristale microscopice cu aspect tabular, probabil ortorombic cu extincție paralelă, $n>1{,}74$, Gr. sp. 5,55. S-a întîlnit eluvial și în granite din Malaezia în districtul Kinta (Perak).

Cervantit (ocru de antimoniu) — $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ sau ($Sb_4O_8=Sb_2O_4$). Ortorombic, izotip cu stibiocolumbitul și bismutotantalitul; C^9_{2v}; cu $a_0=4{,}79$; $b_0=5{,}43$; $c_0=11{,}73$ Å; $Z=4$. Se prezintă sub formă de cristale aciculare, de obicei pulverulent sau masiv. Durit. 4,5. Gr. sp.=4. Culoarea galbenă pînă la galben foarte deschis. $n=1{,}8-2$. Apare ca un produs de alterare al stibinei sau al altor minerale cu stibiu.

În România se întîlnește pe stibină la Baia Sprie (unde a fost descris și ca stibiconit și stiblit), la Certejul de Sus, Săcărîmb, Măgura Topliță (în zăcăminte aurifere).

Se mai întîlnește în Jugoslavia la Brasina, în Spania la Cervantes (de unde și numele), în Cornwall la Endellion, în diferite localități din Australia (Victoria), în Borneo, în Mexic la San Luis Potosi (în pseudomorfoză după stibină) și în alte părți.

Stibiconit (în parte ocru de antimoniu) — $H_2Sb_2O_5$ sau după alții $SbSb_2O_6OH$ (în parte cu mai mult sau mai puțină apă) în general cu o compoziție variabilă. Pămîntos, în cruste sau pulverulent ca produs de alterare a stibinei. $n=1{,}6-2$, în parte izotrop, în parte birefringent. Culoare galbenă pînă la galben deschis. Gr. sp. 4,1—5,8 (!). A fost descris sub denumirile de „hidroromeit", „stibionit", „volgerit", „rivotit", „barcenit". Se întîlnește

Scanned with OKEN Scanner

în R. F. Germania la Goldkronach, Fichtelgebirge (Bavaria). Descris ca cervantit în Borneo (v. mai sus în România). În depozite mari în Mexic la Altar. În S.U.A. (Nevada) în districtul Empire, în Algeria, în China etc. Sub formă de pulbere a fost descris şi cu numele de *partzit* căruia i s-a atribuit un chimism de forma $CuSb_2(O,OH,F)_7$.

9.3. Oxizii de metale

Cuprit — Cu_2O. Cubic, giroedric. Reţeaua corespunde însă formulei O_h^4—$Pn3m$ (fig. 213), cu $a_0=4{,}27$ Å, $Z=2$; de altfel studiat cu raze X arată o structură care corespunde unei simetrii normale, în sensul că atomii de cupru apar grupaţi tetraedric într-o reţea cubică centrală pe feţe, iar oxigenii apar ca aflîndu-se în cazul unui cub centrat intern (fig. 213). Acest fapt ar putea

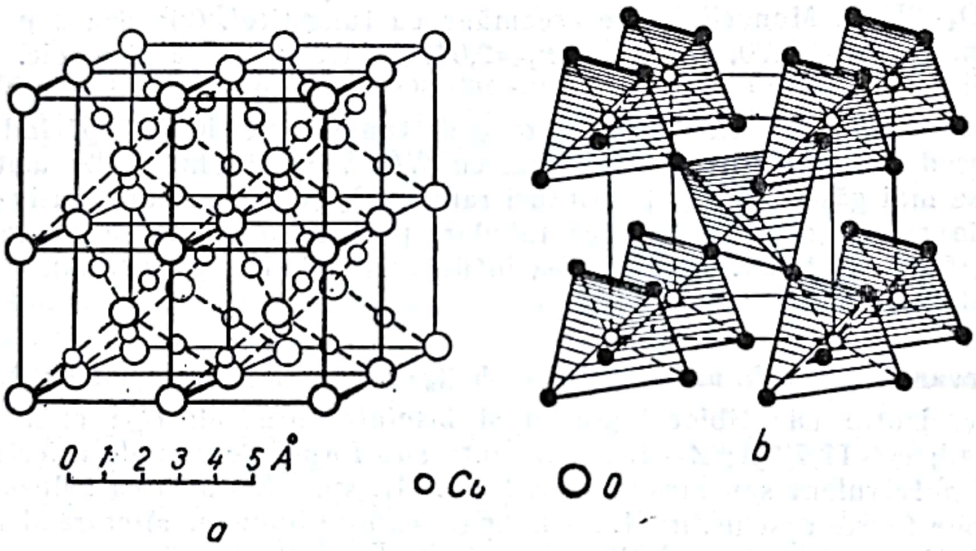


Fig. 213. Structura cupritului:
a — paralelipipedul elementar; *b* — gruparea tetraedrică a atomilor de cupru în jurul atomilor de oxigen.

să explice simetria giroedrică a cristalelor. Prezintă de obicei feţele de octaedru (111), cub (100), dodecaedru romboidal (110), pe lîngă care apar şi feţele de trioctaedru (221), de trapezoedru (211) (fig. 214) sau feţele (689) ale unui pentagon icositetraedru. Cristalele sînt izolate sau reunite în grupe sau în druze, cîteodată filiforme (*calcotrichit*). Poate fi întîlnit şi în mase compacte sau granulare. Prezintă pseudomorfoze pe cupru metalic şi de multe ori cristalele sînt acoperite cu o pătură verde de malachit (de exemplu, în Franţa la Chessy). Pot prezenta şi feţe corodate. Clivează bine după feţele octaedrului (111). Durit. 3,5—4. Gr. sp. 5,7—6,2. Culoare roşie cu reflexe albăstrui. $n_{Li}=2{,}849$. Luciul adamantin şi metalic; translucid sau opac. Urma roşu-brună. Varietatea *calcotrichit* lasă urmă roşu carmin. Conţine:

Scanned with OKEN Scanner

88,8% Cu, 11,2% O. Adesea conţine impurităţi de cupru nativ, de Fe_2O_3, de SiO_2 şi H_2O şi ocazional mici cantităţi de vanadiu.

La suflător mai întîi devine negru, apoi se topeşte şi în flacăra reducătoare dă o globulă metalică de cupru, roşie şi maleabilă. Cu borax şi sare de fosfor dă reacţiile cuprului. Colorează flacăra în verde şi dacă se adaugă HCl flacăra se colorează în albastru intens. Solubil în HNO_3, soluţia devenind albastră la exces de amoniac. Figurile de coroziune (foarte curios) pun în evidenţă totuşi o simetrie holoedrică.

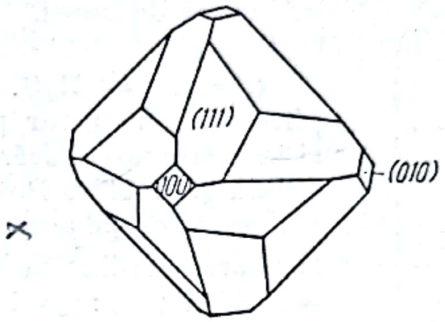


Fig. 214. Cristal de cuprit.

Sub formă primară apare în zăcăminte metalifere pneumatolitice şi hidrotermale sau în zăcăminte de contact eruptiv. Se formează mai cu seamă prin oxidare exogenă, pe seama unor minereuri care conţin calcozină (sau mai rar bornit), conform reacţiei: $Cu_2S+2O_2+H_2O \rightarrow Cu_2O+H_2SO_4$. În mediu deficitar în oxigen, reducerea poate fi mai avansată, încît alături de Cu_2O, sau chiar în locul său poate să apară cupru metalic, semnalat frecvent ca impuritate în cuprit.

Uneori este întîlnit alături de cupru nativ în roci sedimentare cu conţinut bogat în resturi organice. În acest caz este foarte probabil rezultatul unui proces de reducere a sulfatului cupros cu concursul substanţei organice şi în prezenţa unei mici cantităţi de oxigen, conform reacţiei:

$$Cu_2SO_4+C+O \rightarrow Cu_2O+CO_2+SO_2$$

Dacă concentraţia de CO_2 în apă se ridică, cupritul devine instabil. Pseudomorfozele de malachit pe cuprit sînt frecvente. Mai rar azuritul se substituie acestuia.

În România se întîlneşte la Bălan, cu cupru şi malachit; la Teregova, cu limonit şi malachit; La Hamcearca şi Mircea Vodă (Dobrogea) în filite şi în cuarţite; la Orzeşti (Gorj), cu oxizi de fier în porfire; la Colţeşti cu malachit; la Pătîrş (Lipova), în spilite legat de mineralizaţia cupriferă; la Mina Altîn Tepe, în pălăria de fier. Mai apare la Moldova Nouă, Sasca Montana, Oraviţa, Dognecea, Ocna de Fier, Băiţa alături de limonit, malachit, azurit ± calcopirit, la Intregalde (Alba) împreună cu domeykit şi algodonit.

Se mai găseşte în R. F. Germania la Rheinbreitbah (*chalcotrichit*), în Cornwal, aproape de St. Day; în Franţa la Chessy lîngă Lyon (unde cristalele, izolate şi mari de cîte 2—3 cm, sînt alterate şi acoperite de malachit), în U.R.S.S. la Gumeşevsk, Mednorudiansk şi Turinsk în Urali şi în Altai; în Australia de sud, în districtul Burra, în Chile la Andacollo şi la Chuquicamata; în Peru; în Bolivia la Corocoro; în Statele Unite se găseşte mai ales în Arizona

Scanned with OKEN Scanner

la Coper Queen mine, în reg. Lacului Superior, în New Jersey, Pensilvania etc. A fost găsit şi în bombele vulcanice de la Vezuviu în erupţia din 1835.

Sub formă de cristale lungi şi subţiri (care după unii ar fi nişte cubi lungiţi, iar după alţii ar fi nişte cristale rombice), sub numele de calcotrichit, se găseşte mai ales în Cornwall, în Urali şi în Arizona.

Varietăţile pămîntoase de culoare roşie-cărămizie, compuse dintr-un amestec de oxid cupros şi oxid feric, au fost numite „Ziegelerz" de unde mai tîrziu a luat numele de *zighelină*. Este unul din cele mai bune minereuri de cupru.

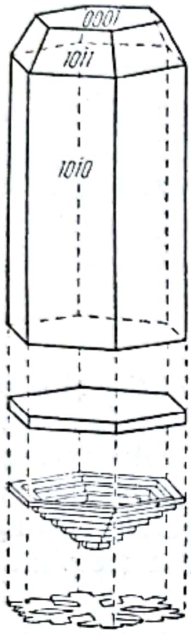


Fig. 215. Cristal de gheaţă cu diferite secţiuni.

Gheaţa — H_2O. Hexagonal, adesea dihexagonal-dipiramidal, mai rar piramidală şi anume la mari înălţimi şi la temperaturi scăzute cînd cristalele arată o simetrie polară (fig. 215). Posedă o structură cristalină moleculară, amintind pe aceea a diamantului (fiecare moleculă de H_2O are coordinaţia 4); C^3_{6v}—$P6_3cm$, cu a_0=4,523; c_0= =7,367 Å; $a_0 : c_0$=1 : 1,629; Z=4.

Se prezintă în cristale lamelare reticulare, schelete, ace maclate sau nemaclate, reflectînd totdeauna simetria hexagonală.

Neveul este produsul diagenetic al zăpezii. Se poate prezenta, după cum bine este cunoscut, şi sub formă de stalactite. Clivaj slab. Casantă cu spărtură concoidală. Prezintă plasticitate prin translaţie după bază (0001) foarte uşor de obţinut, şi prin regelaţie. Durit. 1,5. Gr. sp. 0,9175. Luciu sticlos. Incoloră; în strate compacte albăstruie sau verzuie. În tablete omogene arată figuri de interferenţă. Optic uniaxă. Indicele de refracţie foarte mic. n_y=1,310; n_m=1,309.

Zăcămintele sînt universal cunoscute. Printre cavernele glaciare care se cunosc în regiunile cu ierni lungi şi reci citäm Grota de la Kungur din U.R.S.S. şi pe cea de la Dobşin din Slovacia, unde mai mult de 7 000 m² sînt acoperiţi cu gheaţă (volumul global este de 120 000 m³).

În ultima vreme N. Stoulov a descris în nord-estul Asiei, cu ocazia unor lucrări miniere efectuate într-un sol îngheţat, cristale foarte mari, ale căror feţe pot să atingă lungimi pînă la 40 cm şi lăţimi de 15 cm.

În România gheaţa se menţine ani de-a rîndul în gheţarul de la Scărişoara din Munţii Apuseni, unde se întîlnesc adevărate stalactite şi stalagmite.

Periclas (Magnesia) — MgO. Cubic, cu a_0=4,21 Å. Cristalele sînt foarte mici şi cu o structură asemănătoare cu a NaCl; se pot prezenta cu feţe de (100) şi de (111) cît şi granulare. Clivează bine după (100). Durit. 6. Gr. sp. 3,7—3,9. Transparent. Incolor pînă la verde cenuşiu. Luciu sticlos n=1,736.

La suflător este infuzibil (se topeşte la 2 800°); sub formă de pulbere este solubil în soluţii acide. Se formează prin metamorfism de contact de obicei în dolomite.

Scanned with OKEN Scanner

În România a fost semnalat la Turcoaia lîngă Măcin, în dealul Bujorul Românesc, în corneene calcaroase legate de masivul alcalin de la Iacobdeal.

Se mai găseşte la Vezuviu (Monte Somma), apoi în Suedia la Längban, în zăcăminte de mangan în California la Riverside. Se poate obţine şi sintetic.

Manganosit — MnO. Cubic, cu $a_0=4{,}44$ Å, prezentînd forme octaedrice sau mase compacte. Clivaj cubic. Durit. 5,6. Gr. sp. 5,3. Culoarea, în spărtură proaspătă, verde de smarald, devenind închisă la lumină. $n=2{,}16$.

Se găseşte în Suedia alături de periclas la Langban şi la Nordmark, în Elveţia la Gonzen, în S.U.A. la Franklin (în New Jersey), în Japonia în minele de la Noda Tamagawa. Se obţine şi artificial.

Bunsenit — NiO. Cubic, cu $a_0=4{,}18$ Å. În cristale foarte mici mai ales cu feţele (111). Durit. 5,5. Gr. sp. 6,4. Transparent. Culoare verzuie de fistic. Luciu sticlos; $n=2{,}23$. Aproape insolubil în acizi. Se găseşte în R.D.G. alături de ocru de nichel la Johanngeorgenstadt, în Groenlanda La Port Foulke. Se obţine şi artificial.

Palladinit — PdO. Tetragonal. Culoare brună. Apare adesea sub formă de pulbere pe aur paladinat.

Monteponit — CdO. Cubic, cu $a_0=5{,}71$ Å, prezentîndu-se în cristale mici octaedrice, de culoare închisă. Luciu puternic metalic. Durit. 3. Gr. sp. 6,2. Se întîlneşte pe calamină în Sardinia la Monte Poni, lîngă Iglesias. Se prepară şi artificial.

Wüstit — FeO. Cubic, cu $a_0=4{,}29$ Å. A fost semnalat, în condiţiile unei puternice reduceri a goetitului provenit din exalaţii vulcanice la temperaturi înalte, în R. F. Germania la Scharnhausen, Württenberg.

Oxid de calciu — CaO este o raritate sub formă de incluziuni în lavele bogate în calciu.

Murdochit — $PbCu_6O_8$. Cubic; O_h^5, cu $a_0=9{,}21$ Å; $Z=4$. Prezintă cristale octaedrice şi apare în unele procese de oxidare a mineralelor de Cu şi Pb. Gr. sp. 6,46. Culoare neagră.

Se întîlneşte în S.U.A. în mai multe mine din Arizona.

Zincit — ZnO. Hexagonal (dihexagonal-piramidal). Axa $c=1{,}5870$. Este izotip cu würtzitul, cu $a_0=3{,}25$, $c_0=5{,}19$ Å: $a:c=1:1{,}597$ prezentînd feţele $(10\bar{1}1)$ şi $(10\bar{1}\bar{1})$ combinate cu prisma $(10\bar{1}0)$ şi cu bazinpinacoizii (0001) $(000\bar{1})$. Uneori prezintă şi feţele $(40\bar{4}5)$ $(10\bar{1}3)$. De cele mai multe ori se găseşte în mase compacte cu structură foioasă sau granulară. Clivează uneori bine după bază (0001) şi cîteodată perfect după feţele de prismă $(10\bar{1}0)$. Durit. 4—4,5. Gr. sp. 5,4—5,7. Spărtură concoidală. Culoare roşu-iacint sau roşu de sînge. Culoarea se crede că provine din intercalarea unor lamele de oxid de fier, sau a unui silicat analog cu biotitul, iar după Dana culoarea se dato-

Scanned with OKEN Scanner

reşte oxidului de mangan. Pulberea, ca şi urma, este galbenă portocalie. Luciu adamantin, translucid pe margine. Optic (+). $n_0=2{,}01$, $n_e=2{,}03$. Conţine 80,3% Zn, 18,7% O. Unele analize arată pînă la 12% MnO, care în parte provine dintr-un desamestec cu Hausmanitul. Infuzibil la suflător. Pe cărbune dă o aureolă galbenă la cald şi albă la rece, care cu $Co(NO_3)_2$ calcinat în flacăra de oxidare devine verde. Cu borax şi sare de fosfor dă reacţiile manganului. Solubil în acizi. Posedă proprietatea de a detecta undele herziene.

Se găseşte mai ales în S.U.A. (New Jersey) la Sterling Hill şi Franklin Hutte, în zăcăminte pirometasomatice, asociat cu willemit-Zn_2SiO_4 şi franklinit-$(ZnMn'')(Fe''', Mn''')_2O_4$. Se mai întîlneşte în Polonia în zăcămintele plumbo-zincifere de la Olkusz şi de asemenea în Italia la Bottino aproape de Seravezza, în Spania la Paterna, în Tasmania în minele Heazlewood.

Rezultă şi ca produs de furnale la prelucrarea minereului de zinc.

Se întrebuinţează la extragerea zincului.

Bromellit — BeO. Hexagonal, hemimorf; C_{6v}^4, cu $a_0=2{,}69$; $c_0=4{,}37$ Å; $Z=2$. Durit. 9; Gr. sp. 3,017. Culoare albă. Optic (+). $n_0=1{,}719$; $n_e=1{,}733$. Apare ca o mare raritate, alături de swedenbergit, în Suedia la Långban.

Massicot (Bleiglätte) — PbO. În mod natural este format din agregate fin solzoase de culoare galbenă, care sub microscop se dovedesc a fi formate marginal dintr-o substanţă roşie tetragonală (cu $a_0=3{,}96$, $c_0=5{,}00$ Å; $Z=2$), similară cu produsul sintetic *litarga* (Goldglätte). Produsul natural, numit *litargit*, are $n_0=2{,}66$ şi este optic negativ. La centru este format dintr-o altă substanţă galbenă ortorombică ($a_0=5{,}4$; $b_0=5{,}88$, $c_0=4{,}74$ Å şi $Z=4$), similară cu produsul sintetic masicot (Silberglätte), corespondentul natural fiind numit massicotit (cu $n_x=2{,}51$, $n_y=2{,}71$, optic pozitiv).

În România a fost semnalat în zona de oxidare a unor filoane hidrotermale sub numele de „Bleiglätte" la Băiuţ (Lăpuş) în cruste gălbui pe cristale de galenă, şi la Almaşul Mic de Munte (Orăştie), de culoare galben-verzuie şi cu aspect pămîntos alături de malachit, azurit şi ceruzit în cavităţile unui agregat de galenă, blendă şi calcopirit.

Apariţiile naturale sînt foarte rare. Sigur se găseşte însă în Mexic, în S.U.A. (California) şi în Australia la Halls Peak, în New South Wales.

Tenorit (Melaconit) — CuO. Monoclinic; C_{2h}^6, cu $a_0=4{,}66$, $b_0=3{,}42$, $c_0=5{,}12$ Å; $\beta=99°30'$; $Z=4$. (După alţii ar fi triclinic). Cristalele apar rar şi numai ca produse de sublimare (de ex. în lava Vezuviului), în urma reacţiei $CuCl_2+H_2O=CuO+2HCl$. De obicei se întîlneşte sub forma fin solzoasă sau pămîntos. De multe ori neregulat tabular, de culoare neagră (Kupferschwarze, Kupferpecherz) sau gri negricios. Urma neagră grie. Luciul semimetalic. Puternic anizotrop în secţiuni subţiri. Nu clivează. În lame subţiri este flexibil şi apare prin transparenţă brun. $N_{y\ roşu}=2{,}63$; $N_{y\ albastru}=3{,}17$(!). Durit. 3—4. Gr. sp. 6.

Conţine 79,9% Cu şi 20,10% O. Nu se topeşte la suflător. Solubil în acizi.

Scanned with OKEN Scanner

violet-albastru, indigo, albastru-negru, verde de iarbă sau verde închis. Transparent sau opac. Urma albă. $n = 1{,}72 - 2{,}00$ (în general variabil cu compoziţia). Fosforescent, dînd o lumină roşie.

Conţine 71,8% Al_2O_3 şi 28,2% MgO (magneziul poate fi înlocuit prin Fe'' sau Mn, iar Al prin Fe''' sau Cr).

La suflător infuzibil, avînd punctul de topire extrem de ridicat: 2 135°. Varietăţile roşii devin brune sau chiar negre şi opace. Încălzite şi apoi răcite devin verzi şi chiar incolore. Greu solubil în borax, mai uşor în sarea de fosfor, cu care dă o perlă roşie la cald, devenind după caz verde de crom prin răcire. Varietăţile negre dau cu fondanţii reacţiile fierului, sau ale cromului. Greu solubil, în H_2SO_4 concentrat, solubil complet prin topire cu bisulfat de potasiu.

Varietăţi:

— *Spinel nobil* sau *rubin-spinel*, care după tonurile de roşu prezintă următoarele denumiri: rubin ballas (roşu pal), rubin spinel (roşu închis), spinel albastru, rubicell (roşu-gălbui), almandin spinel (roşu albăstrui).

— *Ceylonit* sau *Pleonast* (spinelul de fier-magneziu), colorat în verde, brun închis, sau negru. Conţine mult fier atît ca Fe_2O_3 cît şi ca FeO, cînd are formula $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$. Prezintă numeroase feţe. Apare de obicei în roci bazice (gabrouri). Gr. sp. = 3,5—3,6.

— *Clorospinel* (spinelul verde) cu nuanţa verde de iarbă conţine pe lîngă Fe_2O_3 (9—15%) şi 0,6% oxid cupric (CuO).

— *Picotit* (spinelul de crom). Este de fapt un pleonast cromifer, în care magneziul poate fi înlocuit în mare parte prin oxid feros. Prezintă de obicei culori în nuanţe de galben, brun-închis sau brun verde. Gr. sp. 4,08. Apare ca element accesoriu în peridotite, gabrouri sau în bazalte cu olivină.

Spinelul se formează ca rezultat al acţiunilor pirometasomatice, întîlnindu-se în dolomite şi calcare magneziene (în urma acţiunilor pneumatolitice de înaltă temperatură), alături de granaţi, piroxeni şi alţi silicaţi. Alteori se întîlneşte în pegmatite, sau în alte roci magmatice. Se găseşte de asemenea în roci de adîncime foarte metamorfozate (gnaise, şisturi cristaline). Fiind foarte stabil se întîlneşte şi în zonele superficiale în aluviuni.

Sintetic se obţine din topituri cu compoziţii silicatate. În România se întîlneşte în periodotite din Munţii Godeanu, în pegmatite din Munţii Gilăului (sub formă de cristale octaedrice de pînă la 1—5 cm), în serpentinite din Munţii Parîng (varietăţi cromifere), în gabrouri la Ocna de Fier, alături de corindon la Băiţa-Bihor, în anclavele unui andezit la Gilău şi în cariera Pietrosu-Deva, în unele bazalte de la Rupea etc. În aluviuni se găseşte în Valea Bistriţei şi la Pianu de Sus.

Cu aceleaşi geneze spinelul se găseşte în multe locuri: Astfel varietăţi frumos colorate se găsesc mai ales în nisipurile rîurilor din Ceylon şi Siam, în Birmania la Ara lîngă Mandalay; în Suedia la Aker se găseşte varietatea albastră în calcare; în lavele Vezuviului la Monde Somma şi la Monzoni se găsesc frumoase cristale negre; la Pargas în Finlanda. În Statele Unite se găseşte la Amity (New York) şi Andover (New Jersey), în Massasuschets la Balton,

Scanned with OKEN Scanner

Litleton, în Carolina de Nord lîngă Franklin (ceilonit), în Alabama şi California. În Canada se găseşte la Burgess în Ontario, la Wakefield distr. Ottawa şi Joliette în Quebec (spinel albastru). Varietăţi de spinel verde cu 9—15% Fe_2O_3 şi cu ceva CuO au fost descoperite în U.R.S.S. în aluviunile rîului Kamenka în regiunea Kocicarsk (Uralul de sud); spinel albastru şi violet a fost găsit în apropiere de lacul Baikal, iar varietăţi roşii în regiunea Fergana (minele Sunghan).

Hercinit — $FeAl_2O_4$ (cu a_0=8,13 Å). Se găseşte în agregate granulare, rar sub formă de cristale octaedrice, adesea compact. Clivaj slab. Spărtura concoidală. Durit. 7,5—8. Gr. sp. 3,91—3,95. Luciu sticlos n=1,800. La suprafaţă este cîteodată mat. Culoare neagră, cu pulbere gri-verzuie închisă. Opac.

Conţine 58,6% Al_2O_3 şi 41,4% FeO.

La suflător este infuzibil. Pulberea puternic încălzită devine roşie cărămizie şi dă reacţiile fierului.

În ţara noastră a fost semnalat (îndoelnic) în Munţii Apuseni şi Carpaţii Orientali, fiind descris ca iserin.

Se găseşte în Cehoslovacia; în Elveţia în districtul Grisos, la Ronsperk; în India aproape de Erode (Madras); în Statele Unite la Cortland (New York), mai ales în titanomagnetite.

O varietate din Madagascar, descrisă cu numele de *cromohercinit*, pare a fi un amestec isomorf între cromit şi hercinit. Culoarea neagră. Gr. sp. 4,415.

Gahnit — $ZnAl_2O_4$ (spinelul de zinc). Se găseşte adesea în cristale concrescute, precum şi maclat după (111), cu aspect octaedric, sau de dodecaedru romboidal sau cubi deformaţi. Clivează nedistinct după (111). Spărtura concoidală sau neegală; friabil. Durit. 7.5—8. Gr. sp. 4—4,6. Luciu sticlos sau gras. n=1,80. Culoarea verde închis, verde-gri, gri-verde-negru, albastru-negru, galben sau gri-brun. Semitransparent sau opac.

Conţine: 55,7% Al_2O_3; 44,3% ZnO, la care se adaugă ceva FeO şi MgO care substituie ZnO. Uneori Al poate fi substituit prin Fe'''. Gahnitul din Portugalia de la Ponto de Lima conţine 13,5% SnO_2 şi poartă denumirea de *limait* (Gr. sp. 4,89).

Pe cărbune calcinat cu amestec de borax şi carbonat de sodiu dă aureolă de oxid de zinc. La suflător se comportă ca spinelul.

Este un mineral care apare în urma transformărilor metamorfice, alături de alte minerale născute prin aceleaşi procese, în mai multe gnaise-cordieritice cu granat, cum ar fi cele din Suedia de la Näverberg (lîngă Falun) şi Garpenberg; în calcare granulare în S.U.A. la Franklin; în granite alături de pirotină în R. F. Germania la Bodenmais.

Se cunosc mai multe varietăţi:

— *Automolit* sau gahnit cu puţin fier, cunoscut în Suedia la Kopparberg. Gr. sp. 4,1—4,6.

— *Dysluit* $(Zn, Fe, Mn)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$. Se mai numeşte şi gahnit de zinc, mangan, şi fier. Culoare galben-brun sau gri-brun. Gr. sp. 4—4,6.

Scanned with OKEN Scanner

Varietate găsită în S.U.A. în New Jersey.

Kreitonit — $(Zn, Fe, Mg)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$. Se mai numeşte şi gahnit cu zinc şi fier. Se găseşte granular masiv şi în octaedri sau cub-octaedri. Culoare negru sau verde închis. Durit. 7—8. Gr. sp. 4,48—4,89. Aluminul este înlocuit prin Fe'", iar ZnO prin FeO.

Se găseşte în Suedia la Falun în gnaise coridieritice cu granat şi în şisturi talcoase; în R. F. Germania la Bodenmais în granite alături de pirotină; în Brazilia la Minas Geraes, în aluviuni diamantifere; în S.U.A. la Row (Massachusetts), la Franklin şi Sterling Hill (New Jersey), în minele Carroll (Maryland), în mina Cotopaxi (Colorado) ş.a.

Galaxit — $MnAl_2O_4$ (spinel cu mangan). Culoare neagră, sau roşu brun, $n=1{,}923$. Durit. 7,5. Gr. sp. 4,23. Apare ca o raritate în Carolina de Nord la Bald Knob lîngă Galax, alături de alte minerale de mangan şi de asemenea în Japonia la Noda Tamagawa.

Magnetit — Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Cubic; *Fd3m* (O_h^7), cu $a_0=8{,}40$ Å. Prezintă invariabil feţele de octaedru şi mai rar de dodecaedru romboidal (v. fig. 223), apoi cub cu (211) şi (221) (fig. 224). Maclează polisintetic după (111) şi după macla spinelului, ceea ce dă naştere pe feţele octaedrului la striaje, care seamănă cu urme de clivaj (pseudoclivaj). Feţele dodecaedrului romboidal sînt striate paralel cu diagonala lungă. Forme cubice rare. Pseudomorfoze după

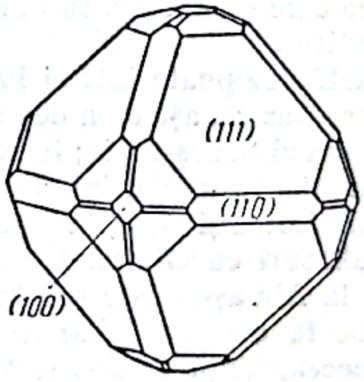


Fig 224. Cristal de magnetit cu diverse feţe.

hematit şi alte minerale. În „martit" apare complet sau în parte pseudomorfozat după hematit. Compact sau în mase granulare, sau sub formă de globule rotunjite, formînd nisip magnetic. Clivaj nedistinct, dar se observă adesea plane de separaţie după (111). Spărtura concoidală sau neregulată. Casant. Durit. 5,5—6,5. Gr. sp. 5,16—5,18. Luciu metalic sau semi-metalic. Culoarea negru de fier; pulberea neagră. Opac chiar atunci cînd este redus în lamele foarte subţiri. Magnetic, cîteodată magnetipolar. În parte ia naştere la formarea maghemitului. Prin încălzire la roşu (aproape de 580°) magnetismul dispare brusc, dar reapare după răcire.

Conţine: 69% Fe_2O_3, 31% FeO sau 72,4% Fe, 27,6% O. Fierul poate fi înlocuit prin magneziu, mangan, zinc, nichel sau titan.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc varietăţi în care se găseşte şi alumină, oxid cromic; astfel, unele magnetite pot conţine 68,51% Fe_2O_3; 1,10% Al_2O_3; 0,55% Cr_2O_3, 27,70% FeO, 0,42% MnO, 2,09% MgO.

Titanomagnetitele din România de la Căzăneşti-Ciungani dau la analiză: 24,38—37,50% FeO, 5,26—12,40% TiO_2, 42,30—59,36% Fe_2O_3, 0,18—0,6% V_2O_3, 1,20—3,79% Al_2O_3. În rest MgO, MnO, SiO_2, H_2O etc.

Varietăţile de titanomagnetite conţinînd TiO_2 formează la temperaturi ridicate o soluţie solidă cu magnetitul. Cromomagnetitele conţin Cr_2O_3. Se întîlnesc cîteodată şi varietăţi bogate în MgO (pînă la 10%) sau în Al_2O_3 (15%) etc.

Menţionăm existenţa oxidului de fier feromagnetic γ-Fe_2O_3 cubic, relativ rar în natură, numit *maghemit* (primele silabe de la magnetit şi goethit). În general la temperaturi mai înalte poate forma anumite soluţii care la scăderea temperaturii pot să producă desamestecuri, cum sînt răspînditele reţele de ulvit (v. mai jos) separaţiile fine de spineli, sau separaţiile de ilmenit după planele (111).

Ulvit (*Ulvöspinel*) — $Ti^{4+}Fe^{2+}_2O_4$, cu a_0=8,53 Å. Se găseşte în Suedia, la Södra Ulvo, în Transvaal la Magnet Heigts şi în mici cristale alături de fierul nativ în R. F. Germania la Buhl lîngă Kassel.

La suflător megnetitul se topeşte foarte greu (punct de topire 1 527°). Încălzit în flacăra de oxidare pierde proprietatea magnetică. Cu fondanţi dă reacţiile Fe şi uneori ale Cr, Ni, Mn. În pulbere devine solubil în HCl.

Formarea sa este în legătură cu variate procese genetice, în orice caz cu acelea care se efectuează în medii mai reducătoare decît cele în care se formează hematitul.

Astfel se poate întîlni în geneză lichid magnatică mai ales în rocile bazice şi ultra-bazice, aşa cum de ex. se găseşte în România la Holbav (pîrîul Venelu); în masivul Sebeş-Cibin; în serpentinite la Poiana Mărului (Caransebeş) (titanomagnetit); în serpentinitele de la Breaza, de la Vîrghiş, Racoşul de Jos, Munţii Parîng-Lotru şi Munţii Mehedinţi. La Căzăneşti-Ciungani se cunoaşte megnetit în gabrouri cu olivină sau în dolerite, hiperite şi în norite (titanomagnetit) ca şi la Almaş-Sălişte sau la Juliţa, Cuiaş etc. Se găseşte pirometasomatic în skarne la contactul banatitelor, la Ocna de Fier, Oraviţa, Sasca-Montană, Dognecea, Vaţa de Jos şi Vaţa de Sus etc. Hidrotermal apare în granite la Nedeiu (în Munţii Căpăţînei) şi în Dobrogea la Turcoaia (în granite alcaline), sau în porfire cuarţifere, de exemplu la Iulia (Tulcea) etc. Se întîlneşte şi în şisturile cristaline în Carpaţii Orientali la Cârlibaba, Iacobeni (în granatite, amfibolite) ş.a.; în Carpaţii Meridionali, la Teliuc-Ghelar, Vadul Dobrii, Ruschiţa, Rusca Montana, Băuţar, Topleţi; în Carpaţii Apuseni la Brusturi, Cîmpeni, Rîşca Mică; în Dobrogea la Altîn Tepe, Sibioara (Medgidia) etc. Poate fi întîlnit la sedimentele aluvionare de la Pianul de Sus, Lupac, Roşia Montană, Poieni etc.

Magnetit cu aceleaşi diferite geneze se găseşte în foarte multe zăcăminte din diferite ţări: în Norvegia la Arendal, şi Südvaranger; în Suedia la Gelivare, Luossavaara, Kirunavaara, Taberg, Dannemora, Persberg; în R.D.G. la Borggiesshübel, Duerbach etc.; în Finlanda la Olaumaki; în U.R.S.S. la Kursin-

Scanned with OKEN Scanner

skoie (titanomagnetit bogat în vanadiu), la Magnitnaia în skarne, Vîsokaia Blagodat, Krivoirog etc. În Italia la Trentino, Traversella, Vezuviu etc.; în Elveţia la Binnental etc.; în S.U.A. în New York, Essex şi Clinton şi în multe alte locuri; în Chile la Tozo şi Algarrobo. În fine se mai întîlneşte în nisipuri marine pe coastele răsăritene ale Americii de Nord sau lîngă Neapole etc.

Magnetitul poate constitui zăcăminte de minereuri de fier importante, conţinînd adesea pînă la 60% Fe. Impurităţile jenante în siderurgie sînt fosforul (care nu trebuie să treacă peste 0,05% în procedeul Bessemer şi de 1,5% în procedeul Thomas).

Magnezioferit (Magnoferit) — $MgFe_2O_4$. Apare în octaedri simpli sau cu muchiile turtite. Durit. 6—6,5. Gr. sp. 4,6—4,7. Culoare neagră. Luciu de oţel, pulberea ca şi urma roşie închisă. $n_{Li}=2,34$; magnetic.

Conţine: 80% Fe_2O_3, 20% MgO.

La suflător se comportă ca şi oxizii de fier. Greu solubil în acidul clorhidric.

S-a întîlnit în lavele şi fumarolele Vezuviului, mai ales în acele ale erupţiei din 1855, ca un produs de reacţie între gazele fierbinţi ce conţin magneziu şi clorura ferică. De asemenea la Stromboli, apoi în Franţa la Puy de la Tache şi Puy de Dome. Mai poate apărea la contacte metasomatice.

Franklinit $(Zn,Mn'')(Fe''',Mn''')_2O_4$. Cubic cu $a_0=8,42$ Å. Prezintă de obicei feţele (111) sau (111) cu (110). Cristale cu aspect octaedric, cu muchiile rotunjite, trecînd astfel sub formă de granule. Se mai găseşte masiv, granular sau compact. Clivaj octaedric neclar. Spărtura concoidală sau neegală; casant. Durit. 5,5—6,5. Gr. sp. 5,07—5,22. Urma roşu-brună.

Luciu metalic. Culoare neagră de fier, opac. Puţin magnetic. În plăci subţiri roşu puternic. $n_{Li}=2,36$. Proporţiile metalelor în compoziţia chimică variază astfel: ZnO—15—25%, iar MnO 10—16%.

Infuzibil la suflător. Cu boraxul în flacăra de oxidare dă o perlă violet-ametist, iar în flacăra de reducere devine verde de butelie. Cu carbonat de sodiu dă o masă verde albastră, iar pe cărbune o aureolă de oxid de zinc, care devine mai pronunţată dacă se întrebuinţează un amestec de borax şi carbonat de sodiu. Solubil în HCl cu dezvoltare de Cl.

Se formează uneori în legătură cu fenomenul pneumatolitice, aşa cum s-a găsit în România în skarnele de la Ocna de Fier sub forma unor mici octaedri (concrescuţi pe cristalele de ludwigit); alteori este în legătură cu formaţiuni metamorfice, aşa cum a fost întîlnit (un singur fragment) în cristalinul dintre Cârlibaba şi Iacobeni.

În aceleaşi condiţii genetice se găseşte în R.F. Germania lîngă Eibach, în Nassau; în Statele Unite lîngă Franklin în mina Hill şi la Sterling Hill (New Jersey) în calcare cristaline care conţin şi alte minerale de zinc şi mangan.

Se utilizează la extragerea zincului, cînd are un procent important de Zn.

Trevorit — $NiFe_2O_4$ sau $NiO \cdot Fe_2O_3$. Spinel foarte rar. Asemănător în privinţa proprietăţilor cu magnetitul. Culoarea închisă spre verde. Urma neagră. Magnetic. Durit. 5. Gr. sp. 5,165. Se întîlneşte în Transvaal la Barberton.

Scanned with OKEN Scanner

Jacobsit — $MnFe_2O_4$ sau $(Fe,Mn)_2O_4(Mn,Mg)$. Cubic în octaedri deformaţi, putîndu-se găsi şi în mase granulare. Durit. 6. Gr. sp. 4,75. Luciu metalic $n_{Li}=2,3$. Culoarea neagră. Pulberea brun roşietică. Puternic magnetic, spărtură concoidală.

În compoziţia chimică MgO poate înlocui MnO şi ceva Mn_2O_3 poate înlocui Fe_2O_3.

La suflător este infuzibil. Cu fondanţii dă reacţia fierului şi a manganului. Solubil cu încetul în HCl, cu dezvoltare de Cl.

Apare ca un mineral de formaţie metamorfică. În România a fost semnalat microscopic la Iacobeni (în zona Nepomuceni-Căprărie) şi la Sălciua de Jos lîngă Cîmpeni.

Se găseşte şi în calcare granulare, de ex. în Suedia la Jakobsberg, unde a devenit un mineral de mangan şi la Orebro în minele Sjö şi Glakärn.

Cromit — $(Fe,Mg)Cr_2O_4$. Cubic, cu $a_0=8,36$ Å. Structura analoagă cu a spinelilor (vezi fig. 222). Se prezintă în octaedri sau sub formă de dodecaedri romboidali, dar cristalele se întîlnesc rar. De obicei apare masiv, fin granular sau compact. Spărtura neregulată. Casant. Durit. 5,5. Gr. sp. 4,32—4,80. Luciu metalic sau semimetalic. Cîteodată magnetic. Culoare neagră de fier sau brun-negru, în secţiuni fine galben-roşu. Translucid sau opac. $n_{Li}=2,1$. Urma brună.

Conţine 68% Cr_2O_3 şi 32% FeO. O parte din fier poate fi înlocuită prin magneziu (5—15%), iar cromul prin aluminiu (5,15)% sub formă de (Al_2O_3 şi fier Fe_2O_3). Ocazional se mai poate întîlni ZnO şi MnO. Formula sa se mai poate scrie $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Analizele chimice efectuate pe eşantioane din România de la Ogradina, au arătat 21,2—28,3% Cr_2O_3, 21,7—28,8% Al_2O_3, 18,8—28,8% FeO, 24,2—31,2% MgO. Sub formă de impurităţi mai conţine TiO_2 pînă la 2%, V_2O_3 pînă la 0,2% şi de asemenea NiO şi CoO.

La suflător în flacăra de oxidare este infuzibil, iar în flacăra reducătoare se topeşte puţin pe margini şi devine magnetic. Cu boraxul şi sarea de fosfor formează o perlă care la cald dă reacţia fierului iar prin răcire devine verde de crom. Culoarea verde este întărită prin topire pe cărbune cu staniu metalic. Neatacabil de acizi; se descompune prin topire cu bisulfaţi alcalini.

Geneza cromitului (aflat de multe ori alături de minerale de nichel şi de platină), este în strînsă legătură cu formarea rocilor eruptive ultrabazice şi mai ales cu cele serpentinizate provenite din acestea. Procesul de diferenţiere magmatică poate produce toată seria de roci bazice, de la gabrouri cu olivină pînă la cromite. Diferenţierea gravitativă explică şi formarea filoanelor de cromit întruse în crăpăturile rocilor.

În România zăcăminte de cromit se găsesc mai ales în Banat în regiunea Dunării, mai sus de Orşova, la Plavişeviţa, Ogradena, Tişoviţa, Eibenthal, Baia Nouă, apoi la Bozovici, Rudăria, Poiana cît şi în alte părţi.

Cu aceeaşi geneză apare în nenumărate locuri din Norvegia şi din Noua Zeelandă. Zăcăminte mai mari se găsesc în Turcia, mai ales lîngă Fethiye, Guleman şi Dagardi; în R.D.G. la Grochau (Silezia); în U.R.S.S. la Donsk şi la Saranovsk; în Rodezia la Selukwe; în S.U.A. la Hobokon, în Pensilvania, în Maryland etc.; în multe locuri din Noua Caledonie; în Cuba şi în alte părţi.

Scanned with OKEN Scanner

Minereurile de cromit sînt singurele utilizabile pentru prepararea ferocromului. Cromul se utilizează la prepararea aliajelor speciale cu crom sau crom-nichel, la acoperirea suprafeţelor metalice (pentru a le proteja de coroziune), în industria chimică, în tăbăcărie, pentru reactivi etc. Minereurile sărace în Cr_2O_3 şi bogate în Fe_2O_3 servesc la prepararea cărămizilor refractare.

Ca varietăţi se cunosc *cromititul* ($FeCrO_3$) care apare în mici cristale octaedrice în nisipurile din Jugoslavia de la Zeljin.

Magnocromit (*Magneziocromit*) — $(Mg,Fe)Cr_2O_4$ sau $(Mg,Fe)O \cdot Cr_2O_3$. Varietatea care conţine aluminiu, numită *aluminocromit* corespunde formulei $Fe(Cr,Al)_2O_4$ sau $Fe(Cr,Al)_2O_3$. Există minerale similare în care înlocuitorii sînt alte metale (v. mai sus).

Magnocromitul sau magneziocromitul este un termen intermediar al seriei $MgCr_2O_4$—$FeCr_2O_4$ şi se întîlneşte mai des în peridotite decît cromitul.

Crisoberil (Cimofan) — Al_2BeO_4 sau $BeO \cdot Al_2O_3$. Ortorombic; D_{2h}^{16}. Izotip cu olivina. $a_0=5{,}48$; $b_0=4{,}43$; $c_0=9{,}41$Å; $Z=4$. Prezintă mai ales feţele (010) (001) (110) (021) (111) (031) (121) (fig. 225); $a:b:c=0{,}4701:1:0{,}58$. Maclele sînt de două tipuri: 1) Prin hemotropie (fig. 226, *a*) după (103), rezultînd un cristal format din feţele (011) şi (111). Feţele (100) şi (010) sînt striate vertical şi formează un unghi de 59°46′; 2) Prin interpătrundere. De exemplu în varietatea numită *alexandrit* se interpătrund trei indivizi după (103) (fig. 226, *b*)

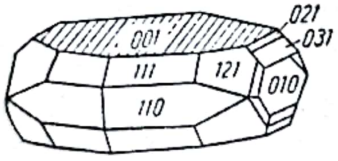


Fig. 225. Cristal de crisoberil.

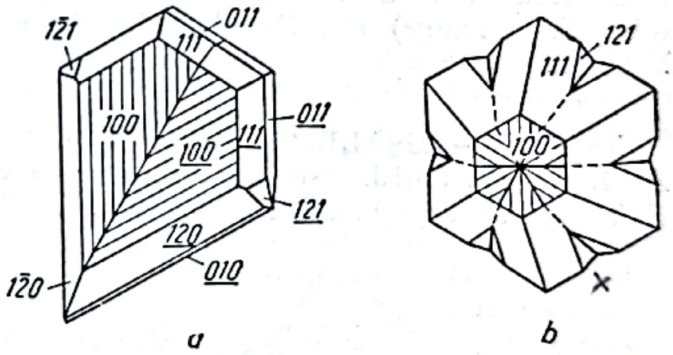


Fig. 226. Maclele crisoberilului:
a — macla prin hemitropie după (103); *b* — macla prin pătrunderea a trei macle de hemitropie.

şi formează o maclă ciclică. Unii indivizi prezintă combinaţia: (112) şi uneori (010). În acest caz feţele lor se găsesc în acelaşi plan, împărţit în şase cîmpuri prin striajele lor. Cristalele turtite după (111) sînt striate vertical. După aspect, unghiuri şi structură se prezintă identic cu mineralele din grupa olivinei. Se găseşte sub formă de cristale izolate sau reunite în grupe, sau granule ori fragmente rotunjite. Clivează distinct după (110); mai greu după (001) şi după (010). Spărtura concoidală sau neregulată. Friabil. Durit. 8,5 Gr. sp. 3,5—3,84 Luciu sticlos, pe spărtură gras. Culoare verde-gri, verde de iarbă sau verde smaragd; poate fi galben, brun sau roşu de zmeură la lumina electrică sau cînd este privit prin transparenţă în lamele subţiri. Transparent sau

Scanned with OKEN Scanner

translucid. Pleocroic, prezentînd culori portocaliu, galben, verde de smaragd, roşu. Planul axelor optice paralele cu (010) iar bisectriţa normală la (001). $n_x=1{,}7470$; $n_y=1{,}7484$, $n_z=1{,}7565$; $2V=45°20'$. Optic (+).

Conţine 80,2% Al_2O_3; 19,8% BeO, la care se adaugă mai totdeauna Fe_2O_3 (3,5—6%), cîteodată TiO_2 (pînă la 3%) şi Cr_2O_3 (pînă la 0,4%) care colorează varietatea numită *alexandrit* în verde de smaragd.

La suflător este infuzibil. Cu sarea de fosfor şi boraxul se topeşte greu. Mineralul pulverizat şi calcinat cu $Co(NO_3)_2$ devine albastru. Neatacat de acizi se descompune prin topire cu hidraţi alcalini sau cu bisulfat de potasiu.

Se formează prin procese pegmatitice relativ rar şi prin fenomene pneumatolitice de contact la limita dintre şisturi şi intruziuni granitice. Fiind stabil în zona de oxidare poate fi întîlnit sub formă de galeţi în aluviuni. Unele alexandrite pot atinge dimensiuni de cîţiva centimetri.

Se asociază de obicei cu smaragde, feldspaţi, apatit şi cu alte minerale ale micaşisturilor, cloritoşisturilor şi talcşisturilor în aureolele de contact ale pegmatitelor granitice.

Se găseşte în Brazilia, la Minas Geraes; în Sri Lanka (în nisipurile rîurilor); în Cehoslovacia la Marschendorf în pegmatite; în Suedia la Kolsva; în U.R.S.S. în micaşisturile din Urali, de la Takovaia, unde se găseşte mai ales alexandrit colorat în verde sau roşu; în Irlanda în Munţii Moure; în S.U.A. la Haddam, (Connecticut) la Greenfield aproape de Saratoga (New York). Cu caracter de piatră preţioasă se întîlneşte în pegmatitele din Madagascar. Varietăţi transparente şi frumos colorate, cum sînt alexandritul şi ochi de pisică (chrysoberillkatzenauge) din Brazilia sînt întrebuinţate ca pietre preţioase în bijuterie.

Taaffeit — $MgAl_4BeO_8$. Grupa spaţială D_6^6, cu $a_0=5{,}72$, $c_0=18{,}38$ Å; $Z=4$. Gr. sp. 3,613. Asemănător oarecum cu olivina. $n_0=1{,}723$, $n_e=1{,}718$. Existenţa sa este bănuită în Ceylon.

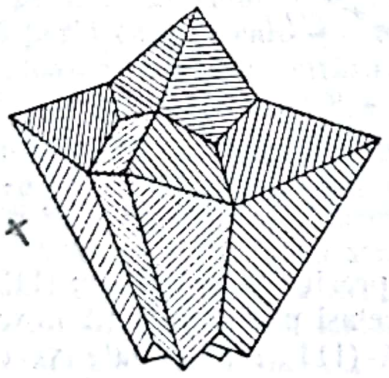


Fig. 227. Maclă de hausmanit.

Hausmanit — Mn_3O_4 sau $MnO \cdot Mn_2O_3$. Tetragonal, asemănător ca structură cu spinelii; D_{4h}^{19}, cu $a_0=5{,}76$; $c_0=9{,}44$ Å; $Z=4$. Cristalele prezintă mai ales feţele (101), (112). Macle după (112) care se pot repeta ciclic (polisintetic) de cinci ori (fig. 227), ca la calcopirită, observabile în lame subţiri în lumină reflectată şi cu nicolii în cruce. Aspectul cristalelor este piramidal, aproape octaedric, cu feţele (111) lucii şi strălucitoare, iar feţele (101) sînt

Scanned with OKEN Scanner

striate paralel cu muchiile. Se mai găseşte compact în mase granulare sau în pseudomorfoze. Clivează după (001) aproape perfect. Adesea frumos lamelar. Culoare brun roşietic (în lame subţiri). Planul (112) fiind planul de maclă este şi planul de alunecare. Spărtură neregulată. Friabil. Durit. 5—5,5. Gr. sp. 4,722—4,856. Luciu semimetalic. Cristalele nealterate au luciu adamantin şi culoare brun negru. Opac. Urma roşietică brună; nemagnetic; $n_{0\ (Li)}=2{,}45$ $n_{e(Li)}=2{,}15$. Conţine 37,57% MnO_2 şi 64,43% MnO (Mn 72,0%). Analizele mai pun în evidenţă ceva $FeO \cdot Fe_2O_3$ şi ZnO.

La suflător nu se topeşte. În tub închis nu dă apă. Cu fondanţi dă reacţiile manganului şi fierului. Încălzit cu HCl dezvoltă clor (prezenţa lui MnO_2). În mase granulare este însă greu de deosebit de alte minerale de mangan. Se recunoaşte numai la microscop. De braunit se distinge totuşi prin duritate mai mică şi urma roşietică, în timp ce urma pirolusitului este neagră. Psilomelanele au în general urmă neagră sau brun şocolatie.

Se formează în medii mai reducătoare decît braunitul, cu care adesea se asociază (de ex. în Suedia la Långsban.) Se poate întîlni şi în unele zăcăminte pirometasomatice şi hidrotermale de mangan. Este însă strîns asociat cu minerale bogate în protoxid de mangan (MnO), Tefroit (Mn_2SiO_4) manganosit (MnO), rodocrosit ($MnCO_3$), granaţi manganiferi etc.

Hausmanitul în cantităţi importante, alături de braunit, şi cîteodată alături de jacobsit, magnetit şi alţi oxizi anhidri de mangan şi fier se întîlneşte şi în zăcăminte sedimentare de mangan metamorfozate. Sub efectul unui slab metamorfism regional hausmanitul se poate forma prin deshidratarea hidroxizilor de mangan sau din reducerea piroluzitului şi braunitului. Se cunosc pseudomorfoze (v. m. sus) de hausmanit după braunit.

În România se citează hausmanit în zona de oxidare a minereurilor de mangan din şisturile cristaline în regiunea Iacobeni-Vatra Dornei, alături de psilomelan, vad, piroluzit şi limonit, precum şi în regiunea Cîmpeni la Salciua de Jos.

Se găseşte în R.D.G. la Ilmenau, la Ilfeld în M-ţii Harz, în Suedia la Långban şi Nordmark, în Franţa la Framont (Alsacia). În U.R.S.S. la Sapalsk se întîlneşte în calcare marmoreene; în Kazahstanul central la Karadjal se găseşte alături de braunit în sedimentar metamorfozat. Se mai cunoaşte în Brazilia aproape de Auro Preto, în S.U.A. în Arkansas şi în alte locuri.

Se întrebuinţează ca şi minereul cu braunit în siderurgie pentru prepararea feromanganului, sau ca fondant la fabricarea fontei.

Hidrohausmanit $(Mn''Mn''')_3(O, OH)_4$ este un produs de descompunere a pyrochroitului-$Mn(OH)_2$. Se întîlneşte foarte adesea alături de hausmanit. Are însă indicele de refracţie mult mai mic ($n_0=2{,}05$; $n_e=1{,}95$). Se întîlneşte în S.U.A. la Franklin, şi în Suedia la Langban şi Pajsberg.

Heterolit (Hetaerolith) — $\mathbf{ZnMn_2O_4}$ sau $\mathbf{ZnO \cdot Mn_2O_3}$ (hausmanit cu zinc). Tetragonal cu aspect octaedric. Prezintă clivaj bazal perfect. Se poate prezenta şi în cruste reniforme. Luciu semimetalic. $n_0=2{,}34$. Culoarea neagră. Urma neagră brună. Optic (—). Durit. 6(4). Gr. sp. 4,85(5). La suflător este infuzibil. Se întîlneşte în S.U.A. la Franklin (New Jersey) apoi în minele Wolfton (*wolftonit*) aproape de Leadville (Colorado) şi în Africa de Sud-Vest în minele

Scanned with OKEN Scanner

Namib. Se mai citează şi un *hidroheterolit* ($2ZnO \cdot 2Mn_2O_3 \cdot H_2O$), în mase reniforme negre, ca un produs de alterare a heterolitului.

Hollandit — $Ba \leqslant_2 Mn_8O_{16}$ sau $Ba \leqslant_2 8(MnO_2)$. Tetragonal cu $a_0=9{,}96$; $c_0=2{,}86$ Å (monoclinic cu $a_0=9{,}91$, $b_0=2\times2{,}87$; $c_0=9{,}75$ Å; $\beta=90°36'$). Cîteodată se întîlneşte în cristale mari cu aspect prismatic. Clivează după (110). De cele mai multe ori se prezintă în agregate globulare sau radiare. Durit. 4. Gr. sp. 4,95. Culoare argintiu-cenuşie pînă la negricioasă. Luciu semimetalic. Apare în zăcăminte legate de metamorfism de contact. Se întîlneşte în nordul Suediei la Ultevis şi în depozitele de mangan din India centrală la Nagpur. Ocazional conţine şi ceva $(UO_2)^{2+}$. *Ishiganeitul* din Japonia din minele Ishigane conţine 8% Al_2O_3, 7,5% SiO_2 şi altele.

Coronadit — $Pb \leqslant_2 Mn_8O_{16}$ sau $Pb \leqslant_2 8(MnO_2)$, cu $a_0=9{,}89$, $c_0=2{,}86$ Å. Totdeauna în formă de ciorchine (Glaskopf); în parte globular-radial sau alternînd ritmic cu criptomelan. Se întîlneşte în zonele de alterare ale zăcămintelor de mangan şi plumb.

În România a fost semnalat la Iacobeni (Vatra Dornei) în zona de alterare (oxidare) a carbonato-silicaţilor de mangan din şisturile cristaline. Tot astfel se mai întîlneşte în Munţii Antiatlas la Imini, în Australia la Broken Hill, în Peru la Pichita, în S.U.A. la Marenci (Arizona).

Cesarolit — $H_2PbMn_3O_8$. Analog cu coronaditul (v. mai sus). Se prezintă sub formă de mase celulare, de culoare gri ca a oţelului. Durit. 4,5 şi gr. sp. 5,29. Se întîlneşte în Tunisia la Sidi-Amer-ben-Salem.

Marokit — $CaMn_2O_4$ sau $Ca2(MnO_2)$. Ortorombic cu $a_0=9{,}71$; $b_0=10{,}03$; $c_0=3{,}16$ Å; $Z=4$. Se întîlneşte în cristale bogate în feţe; adesea în agregate. Clivează bine după (001) şi foarte rău după (100). Durit. 5,6. Gr. sp. 4,63. Culoare neagră strălucitoare. Se întîlneşte cu alte minerale de mangan, calcit şi baritină în Maroc la Tachgagalt în Munţii Atlas.

Minium (Mennige) — Pb_3O_4 sau $2PbO \cdot PbO_2$. D^{13}_{4h}, $a_0=8{,}80$, $c_0=6{,}56$ Å; $Z=4$. Se întîlneşte pulverulent, sau sub formă de eflorescenţe; în pseudomorfoză după galenă şi ceruzit. Spărtură pămîntoasă. Durit. 2—3. Gr. sp. 8,2. Culoare roşu viu; urma galben-portocalie. Anizotrop. $n\approx2{,}42$. Puternic pleocroic. Apare în mod secundar.

În România a fost semnalat la Muncelul Mic (Ilia) într-un filon hidrotermal metamorfozat în complexul cristalin şi la Băiţa Bihor în zăcămînt pirometasomatic-hipotermal, sub formă de cruste groase pe galenă şi ceruzit, colorat prin impurificare cu oxizi de Fe şi Cu în brun roşcat.

Se cunoaşte în R. F. Germania la Badenweiler (în Baden), Bleialf şi Kall, în Austria la Mies în M-ţii Karawanken, în Anglia la Anglese şi la Leadhills (în Scoţia), în S.U.A. la Leadville (Colorado), în Mexic la Bolanos, în U.R.S.S. în Munţii Altai (Siberia).

Scanned with OKEN Scanner

Crednerit $CuMnO_2$ sau $CuO \cdot Mn_2O_3$. Monoclinic (cristale pseudohexagonale), cu $a_0=5,58$; $b_0=2,88$; $c_0=5,88$ Å; $Z=2$; $\beta=104°$. De obicei în cristale foiletate. Clivează perfect tabular. Durit. 4,5. Gr. sp. 4,9—5,1. Luciu metalic. Culoare neagră de fier sau gri de oţel. Opac. Urma închisă-brună. Mai mult pămîntos sau în cruste. Puţin cunoscut.

Conţine 31,4% MnO_2, 25,6% MnO, 43% CuO.

La suflător se topeşte numai pe margine. Cu boraxul, în flacăra de oxidare dă o perlă colorată în violet intens, iar cu sarea de fosfor dă o perlă verde, care prin răcire devine albastră. La flacăra de reducere devine roşie. Solubil în HCl cu dezvoltare de clor şi formarea unei soluţii verzi.

Se găseşte în R.D.G. la Friedericksroda, în Anglia la Mendip Hills şi în Maroc la Idikiel.

Delafossit — $CuFeO_2$ sau $Cu_2O \cdot Fe_2O_3$. Romboedric; D^5_{3d}, cu $a_0=3,03$; $c_0=17,13$ Å. Apare în cristale tabulare paralele cu (0001) echidimensionale. Clivaj bun după faţa (0001). Durit. 4,5. Gr. sp. 5,52. Culoarea şi urma neagră. Uşor fuzibil, devenind magnetic. Solubil în HCl. Puţin răspîndit, dar adesea alături de limonit şi tenorit.

Apare astfel în U.R.S.S. la Sverdlovsk în Urali; în S.U.A. la Calumet, Arizona mine, Bisbee şi Cochise (Arizona), unde apare în caoline şi argile feruginoase, şi la Kimberly în Nevada ca agregate sferice în argile.

Braunit — $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$. Tetragonal, pseudocubic. $c/a=0,9922$. Reţeaua D^{10}_{2d}, cu $a_0=9,41$; $c_0=18,64$ Å; $Z=8$. Prezintă feţele (001), (421), (313), (101) şi altele. De obicei în octaedri ce par a fi cubici. Faţa (001) striată

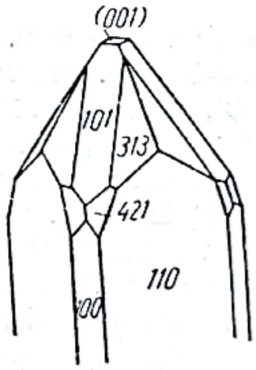


Fig. 228. Cristal de braunit.

paralel cu muchia (001), (101). În structură se observă asemănări cu langbanitul (fig. 228).

Cristalele, mici sau foarte mici, sînt reunite în grupe sau agregate granulare. Se prezintă, de asemenea, masiv. Macle după (101). Clivaj perfect după (111). Spărtura neregulată sau sub-concoidală, friabil. Durit. 6—6,5 (după alterare mai mică). Gr. sp. 4,75—4,94. Luciu semimetalic. Culoarea ca şi urma brun-negru sau gri de oţel. Puţin magnetic.

Conţine 11,7% MnO, Mn_2O_3 78,3%. Uneori conţine pînă la 10% şi SiO_2 între 0—35%. Se remarcă adesea un mic conţinut de B_2O_3. Spectroscopic

Scanned with OKEN Scanner

s-a constatat prezenţa Ba, a cărui proveniență se pune pe seama baritinei care însoţeşte de obicei braunitul.

La suflător este infuzibil. Prin calcinare pierde oxigen şi se transformă în oxid roşu. Cu boraxul şi sarea de fosfor dă reacţiile manganului. Cu carbonat de sodiu dă o masă verde. Solubil în HCl cu dezvoltare de clor, lăsînd însă un reziduu insolubil de silicat.

Genetic este în legătură cu metamorfismul de contact şi regional, cît şi cu fenomene metasomatice în calcare şi dolomite ca la Langban şi Jakobsberg în Suedia. Se poate de asemenea forma în medii reducătoare, dar nu este stabil decît într-un interval determinat al potenţialului oxido-reducător. Este instabil în zona de oxidare; Mn prin oxidare trecînd la valenţe superioare, braunitul se transformă în psilomelan şi în cele din urmă la piroluzit (MnO_2) care este mult mai stabil în zona de oxidare.

Se găseşte în R.D.G. în filoanele cu manganit de la Ohrenstock lîngă Ilmenau, la Elgersburg şi lîngă Ilfeld în M-ţii Harz; în Italia la S. Marcel în Piemont; în insula Elba; în Norvegia la Tellemark; în Suedia la Langban, la minele de mangan de la Sjö Grythyttan şi Glakarn Orebro; în India la Kacharwaki (Nagpur); în U.R.S.S. în sedimentarul metamorfozat din Kazakstanul central, în Karadjal şi aproape de Nijni Taghilsk, în zăcămintele de la Sapolsk asociat cu hausmanit, hematit, magnetit, jacobsit şi sulfuri de Fe şi Pb. etc.; în Brazilia la Minas Geraes, în Chile la Huasco în Atacama; în Africa de Sud-Vest la Otjosondu.

Este unul din importantele minerale de mangan (cînd constituie zăcăminte). Serveşte pentru prepararea feromanganului, care se întrebuinţează la aliaje în fabricarea oţelului (procedeul Martin). Minereurile sărace sînt utilizate ca fondanţi în cuptoarele înalte în procesul elaborării fontei ordinare.

Casiterit (Kassiterit) — SnO_2. Tetragonal, izotip cu rutilul. a_0=4,73; c_0= =3,18 Å. Axa c=0,6723. Prezintă diverse combinaţii ale feţelor (110), (111), (100), (101), (320), (321), (fig. 229, *a*); mai rar apar şi feţele: (551), (335), (552) şi chiar (771) (fig. 229, *b*), dezvoltate în funcţie de condiţiile de geneză astfel: În cristalele din pegmatite predomină feţele (111); mai mult sau mai puţin dezvoltate apar feţele (110). Cristalele formate în condiţii hidrotermale sînt scurte (fig. 229, *a*). Feţele (101) apar puternic striate la tipul de cristale numit *sacsen*, iar în tipul numit *kornische* (columnar, dipiramidal, ditetragonal), feţele (321) sînt mai dezvoltate.

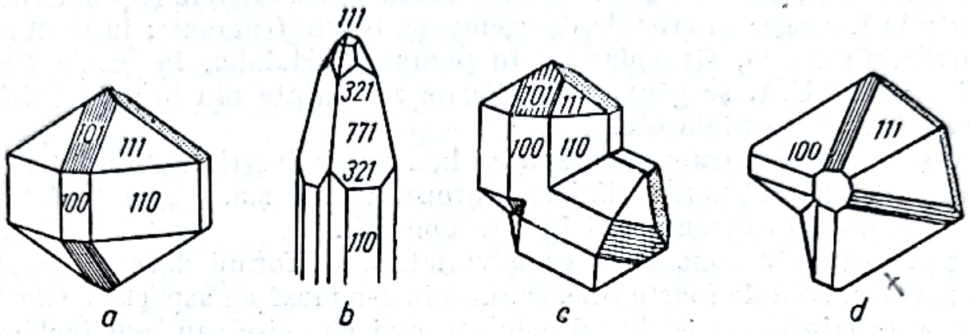
Cristalele se prezintă de multe ori în macle, cea mai frecventă fiind macla formată din două cristale, al căror plan de maclă este (101). În acest caz feţele de (111) formează un unghi care intră şi care are aparenţa unui bec (plisc), din care cauză macla poartă numele de *bec de staniu* (fig. 229, *e*, *d*). Cristalele pot fi izolate dar şi reunite în grupe în care de obicei se observă feţe de (100) la cristalele ce se interpătrund. Clivează neperfect, uneori bine, după feţele de (100). Spărtură adesea concoidală. Durit. 6—7. Gr. sp. 6,8—7,1. Casiteritul poate fi incolor, dar de cele mai multe ori colorat (din cauza impurităţilor de Fe, Nb, Ta, Mn etc.), în galben, brun, roşu, roşu-brun şi chiar negru. În lame subţiri cristalele şi granulele arată o structură concentrică datorită alternanţelor zonale diferit colorate. Cîteodată este puternic pleocroic. Luciu ada-

Scanned with OKEN Scanner

mantin sau gras. $n_0=1{,}997$; $n_e=2{,}093$. Urma varietăţilor închise este uşor brună. Translucid. Nu este magnetic. Varietăţile bogate în fier sînt electromagnetice.

Conţine: 78,62% Sn şi 21,38% O. Cînd este colorat conţine ca impurităţi (probabil izomorf, sau ca produse de disociaţie a soluţiilor solide): Fe_2O_3, MnO, FeO, SiO_2, Nb_2O_5, TiO_2, ZrO_2, WO_3, ZnO.

La suflător nu se oxidează. Pe cărbune cu puţin Na_2CO_3 în flacăra de reducere dă o globulă de staniu maleabilă. Varietăţile colorate dau şi reacţiile



a b c d

Fig. 229. Cristale şi macle de casiterit:
a — cristale scurte; *b* — cristal acicular cu dezvoltarea feţei (771); *c* şi *d* — macle.

specifice impurităţilor. Acizii nu au acţiune asupra lui. Poate fi solubilizat numai prin topire cu alcaline.

Casiteritul se găseşte de obicei asociat cu: cuarţ, wolfram, scheelit, mica, topaz, apatit, fluorină etc.

Formarea sa este de obicei în legătură cu rocile intrusive acide, mai ales cu granite greizenizate (granite transformate de agenţii pneumatolitici F, Cl, B etc.) foarte rar şi cu roci efuzive. Se presupune că la temperaturi înalte staniul este transportat sub formă de compuşi volatili de SnF_4 şi $SnCl_4$. Aceştia sînt în cele din urmă hidrolizaţi cu depozit de SnO_2. S-a stabilit că soluţiile alcaline care conţin H_2S sînt foarte active în crearea mediului reducător şi în transportul staniului.

Filoanele pegmatitice sînt cu precădere medii de formare a mineralizaţiei stanifere, în care casiteritul, neregulat diseminat, conţine adesea Nb, Ta, Fe şi alte elemente, care nu se întîlnesc în mediile hidrotermale.

Se formează şi în zăcăminte de contact pneumatolitic (însă rar). Cu această origine se găseşte în India în minele Beatrice lîngă Selibin, în Alaska (peninsula Seward) şi în Africa de Sud-Vest (Namibia). Subordonat apare în unele zăcăminte pneumatolitice de magnetit de ex. în cele din R. F. Germania de la Schwarzenberg Pitkäranda (în care cristalele au un aspect dipiramidal, ditetragonal) şi în zăcăminte din Anglia (Cornwall).

Unele zăcăminte hidrotermale conţin casiterit alături de sulfuri de zinc şi de plumb, de pirotină, pirită şi stanină. În astfel de condiţii apare în Bolivia, în U.R.S.S. în nord-estul şi estul Siberiei, unde pe lîngă sulfurile menţionate, se adaugă cuarţ stanifer (cu casiterit) împreună cu diverse alte minerale.

În zone de oxidare casiteritul este extrem de stabil şi de aceea se întîlneşte în aluviuni (de ex. în India inferioară şi în Nigeria). Prin alterarea sulfurii

Scanned with OKEN Scanner

de staniu, în zona de oxidare casiteritul rezultat se întîlneşte sub forma poroasă şi cu aspect pămîntos.

În România a fost întîlnit casiterit la Baia Borşa (alături de minerale cuprifere şi de alte sulfuri complexe) în cristale prismatice scurte sau bipiramidate, în granule rotunjite de 0,01—0,20 mm, sau inclus în feldspaţi, cuarţ, clorit etc.

Se găseşte din abundenţă în Anglia (Cornwall) în pegmatite cu treceri spre procese hidrotermale şi la Tavistock în Devonshire; în R.D.G. la Zinnwald (în Boemia), unde s-au găsit cele mai frumoase cristale (tip Sächsischer); în Franţa la Limoges în cristale de asemenea foarte frumoase; în multe locuri din Suedia, Finlanda, Groenlanda; în peninsula Malaka; în insula Bangka; în Bolivia; în S.U.A. se găseşte în diferite zăcăminte din Statele California, Alabama, Maine, Virginia etc.

Serveşte pentru extragerea staniului la scara industrială. Staniul se întrebuinţează pentru obţinerea aliajelor (bronz, alamă ş.a.), apoi la fabricarea hîrtiei de staniu, în ceramică şi în alte domenii.

Holzzin (altădată considerat ca o varietate geliformă de oxid de staniu) este format din cristale foarte fine, reunite într-o masă cu aspect de Glasskopf, în alternanţe (tip agat) de benzi colorate mai deschise sau mai închise. Varietatea *franckeit* este un produs hidrotermal de temperatură relativ joasă, aflat în Cornwall, în Bolivia şi în Mexic la Durango, unde mineralizaţia de staniu este legată de roci efuzive.

Pirolusit — β-MnO_2* (mai înainte numit polianit). Tetragonal, ditetragonal dipiramidal; $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$, cu $a_0=4{,}39$; $c_0=2{,}87$ Å; $Z=2$. Se întîlneşte foarte rar în cristale idiomorfe. Mai frecvent apare în pseudomorfoze mai ales după manganit; alteori se prezintă colomorf sau în mase cristaline radiale.

Piroluzit în cristale idiomorfe (fig. 230) frumoase se găseşte la Platten în M-ţii Erzgebirge şi în Cornwall la Lostwithiel, unde se întîlnesc şi macle similare cu ale casiteritului. Luciu metalic puternic (asemănător sulfurilor). Culoarea gri de oţel.

Adesea se întîlneşte în pseudomorfoze după manganit, dezvoltat în cristale strălucitoare rombice pseudotetragonale. Pseudomorfozele arată, la microscopul prin reflexie, caractere ortorombice. În examen rontgenografic se pot observa cristale filiforme de piroluzit păstrînd orientarea manganitului. Aceasta devine şi mai evidentă dacă se compară reţelele lor cristaline, la care se constată că $2a_0$ pirolusit$=a_0$ manganit, $2c_0$ piroluzit$=c_0$ manganit; din contra $b_0(=a_0)$ piroluzit$=4{,}39$ b_0 manganit$=5{,}25$ Å.

Prezintă un clivaj aparent după (010) şi (110) cu o duritate variabilă. Luciu cenuşiu albicios metalic, sau uşor gălbui; păteză degetele cu strălucire semimetalică, iar cînd e fibros are strălucire mătăsoasă cu urma neagră (a manganitului este brună).

Întotdeauna conţine cantităţi mai mari sau mai mici (1—2%) de apă adsorbită. Mai conţin (ca impurităţi): oxizi de fier, calciu, nichel, cobalt, thaliu, vanadiu etc.

---

* α-MnO_2 este componentul aşa-zişelor *manganomelane* care s-ar putea scrie: $Mn_8O_{16}+2H_2O$ sau $8(MnO_2)+2H_2O$ (v. mai departe kriptomelan, hollandit, todorokit etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Infuzibil. Încălzit puternic pe cărbune devine brun pierzînd circa 12% oxigen. Cu boraxul şi sarea de fosfor dă reacţiile manganului. Cu acid clorhidric la cald dezvoltă clor, iar cu acidul sulfuric, degajă oxigen.

Genetic se constată a fi foarte răspîndit în zonele de alterare a zăcămintelor de mangan şi mai rar în pălăriile de fier ale unor zăcăminte de fier, cum se întîlneşte în România (sub formă de lamele mari, cu piramide terminale), la Răzoare, în regiunea Vatra Dornei, la Teliuc, Ghelar, Teregova (în cristale mici).

Se mai poate forma rezidual pe calcare, cum se întîlneşte în regiunea Moneasa sau Haţeg. Se mai găseşte la Racoşul de Jos, Godineşti (poliamit), Buceava-Şoimuş (cu manganit) în legătură cu fenomene magmatice ofiolitice sau în legătură cu unele zăcăminte de sulfuri ca la Sasca Montana, Dognecea, Ocna de Fier, Baia Sprie, Săcărîmb etc.

În mari cantităţi se găseşte în R.D.G. la Elgersburg, lîngă Ilmenau şi în alte localităţi din Turingia; în Cehoslovacia (Moravia, Boemia); în Cornwall la Lanlivery; în Franţa la Romaneche; în U.R.S.S. se găseşte unul dintre cele mai mari zăcăminte din lume la Ciaturi (Georgia), constituit din oolite şi mase criptocristaline în pseudomorfoze după manganit, apoi un alt zăcămînt de concreţiuni sferice la Nikopol (Ucraina). În S.U.A. se cunosc zăcăminte în Vermont, Massachussetts, Virginia, Arkansas, California. Se mai cunosc zăcăminte în Canada, Brazilia şi alte ţări.

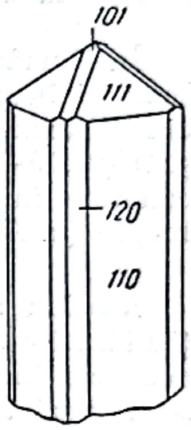


Fig. 230. Cristal idiomorf de piroluzit (polianit).

Serveşte la prepararea clorului, a oxigenului, în sticlărie, la fabricarea pilelor electrice uscate, produşi artificiali activaţi, substanţe speciale antigaz etc.

Kryptomelan — $K_{<2}(Mn^{+4},Mn^{+2})_8O_{16}$, Tetragonal-dipiramidal; C^5_{4h}—$I4/m$, cu $a_0=9{,}84$, $c_0=2{,}86$ Å; $Z=1$. Monoclinic C^3_{2h}—$I2/m$, cu $a_0=9{,}79$; $b_0=2{,}88$; $c_0=9{,}94$ Å; $\beta=90°37'$; $Z=1$. Gr. sp. 4,3. Se cunoaşte pretutindeni ca cel mai răspîndit membru al manganomelanelor de temperatură scăzută.

În România a fost semnalat la Iacobeni (Mestecăniş, Arşiţa, Terezia) în zona de oxidare a minereurilor, carbonatice şi silicatate de mangan.

Romanechit, un mineral descris în Franţa la Romaneche (Rhon), este identic cu kriptomelanul. Se prezintă în cristale fin aciculare de culoare brună.

Todorokit — aproximativ $(Mn^{+4}, Mn^{+2})_8(O, OH)_{16}+2H_2O$. Monoclinic; $a_0=9{,}75$; $b_0=2{,}85$; $c_0=9{,}59$ Å; $Z=1$. Adesea se prezintă sub formă fin pămîntoasă pînă la fibros. Gr. sp.=3,67. Luciu grafitos. În pulbere fină are culoare brună.

Se găseşte în Japonia la Todoroki; în Cuba în minele Montenegro şi în Austria la Huttenberg şi în alte ţări. Apare în foarte multe iviri de mangan.

Woodruffit. Mineral similar cu todorokitul, în care zincul înlocuieşte manganul bivalent. Se găseşte în S.U.A. la Sterling-Hill (New Jersey). Zn-

Scanned with OKEN Scanner

todorokitul din S.U.A. de la Filipsburg-Montana este în parte o varietate de *wad* anizotrop. Se recunoaşte destul de greu.

Psilomelan — $(Ba,H_2O)Mn_5O_{10}$. Cristalizează monoclinic, cu $a_0=9,56$; $b_0=2,88$; $c_0=13,85$ Å; $\beta=92°30'$; $Z=2$. Sub această formă provine din Austria de la Schneeberg. În alte ţări poate să mai conţină şi alte elemente. Structural se aseamănă cu hollanditul.

În România s-a întîlnit psilomelan în zăcămintele de mangan de la Răzoare şi în cele din regiunea Vatra-Dornei. La analizele chimice mineralul din acest zăcămînt a mai pus în evidenţă pe lîngă Mn (între 45,12% şi 71,35%) şi O (27,19—29,9%), Si (8,66%), Fe (4,46—16,10%), Ca (≈0,22%). Se mai cunoaşte în masivul Sebeşului, în Munţii Apuseni (Drocea), cît şi în Dobrogea (la Altîn-Tepe).

Asbolan sau **Pămînt de cobalt.** Se prezintă cu înfăţişarea şi proprietăţile identice cu ale wadului (un gel de minereuri de mangan). Alături de MnO_2 poate conţine în special Co, putînd trece în heterogenit ($CoO \cdot OH$). În România s-a semnalat la Săcărîmb, iar varietatea *cuproasbolan* la Ilba (Baia Mare) şi Baia de Arieş.

În general se constată că toate manganomelanele (de tip minereu de Mn dur) se formează în zona de oxidare a zăcămintelor de mangan. Dendritele de mangan sau crustele negre care acoperă de multe ori nisipurile sau bolovănişurile sînt manganomelane adesea bogate în Co şi V; de asemenea şi oolitele de pe fundul lacurilor etc.

Ramsdelit — (γ)-MnO_2. Ortorombic. Se prezintă în cristale de obicei foioase cu $a_0=4,53$; $b_0=9,27$; $c_0=2,87$ Å. Gr. sp. 4,37. Se întîlneşte alături de piroluzit în S.U.A. în valea Lake (New Mexico) şi la Artillery Mountains (Arizona), dar probabil este mult mai răspîndit.

Nsutit (se pronunţă *ensutit*) — $(Mn^{+4},Mn^{+2})(O,OH)_2$. Corespunde structural *ramsdelitului* (γ-MnO_2) şi formează trecerea la *groutit* (α-$MnO \cdot OH$). Mai deschis la culoare decît kriptomelanul, însă mai închis decît pirolusitul. Se găseşte în Gana în minele de mangan din Nsuta, în Grecia şi în Mexic. Este probabil identic cu *yokosukaitul* de la Yokosuka din Japonia.

Birnessit—$(Na,Ca)Mn_7O_{14} \cdot 2,8H_2O$. Ca reţea corespunde unui δ-MnO_2. Durit. 1,5. Gr. sp. 2,9. Aproape opac. $n_0=1,73$; $n_e=1,69$. Se întîlneşte la Birness în Scoţia.

Ranciéit — $(Ca, Mn^{2+}) \cdot Mn_4^{4+}O_9 \cdot 3H_2O$. Se întîlneşte în S.U.A. în Munţii Turtle din Dakota de Nord.

Rutil — TiO_2. Tetragonal (ditetragonal-dipiramidal). Reţeaua structurală D_{4h}^{14}, cu $a_0=4,59$, $c_0=2,96$ Å; $Z=2$ (fig. 231). Este izotip cu casiteritul.

Prezintă diverse forme în care se recunosc mai ales feţele (110), (111), (101), (100), (310), (210), (320), (313); rareori se găsesc feţele (001) (fig. 232). Feţele (210), (310), (320) sînt striate vertical.

Cristalele sînt cîteodată scurte şi groase, alteori sînt lungi şi subţiri, sau rotunjite şi deformate. Macle frecvente după (101) cînd cristalele formează

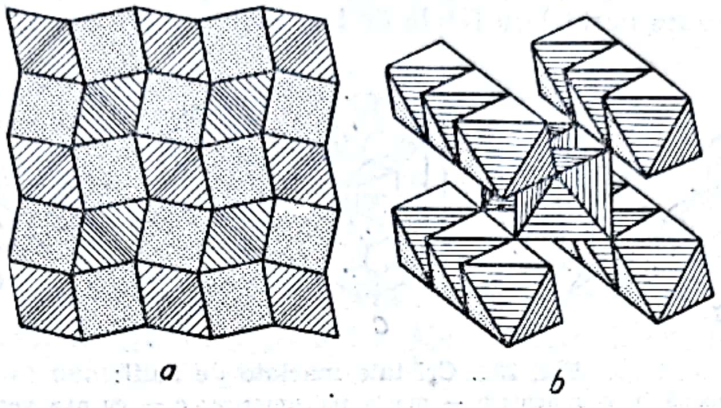
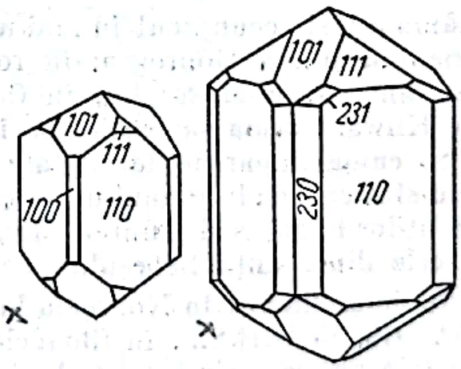


Fig. 231. Structura rutilului:
a — proiecţie după (001); *b* — poziţia axei [c] — orientată din spate în faţă.

un unghi de 65°35′, dînd naştere la ceea ce se numeşte *rutil geniculat* (fig. 233, *a*). Maclele pot fi formate din 2, 3 sau chiar 8 cristale (fig. 233, *e*). Uneori maclele sînt ciclice în care caz axa verticală a maclei este situată în acelaşi plan (fig. 233, *c*). Alteori axa verticală nu mai este în acelaşi plan (fig. 233, *d*). Unele macle au formă de inimă, cu planul de maclare (301). Clivează după feţele prismei de specia I sau a II-a, rareori după piramida (111). Spărtura concoidală pînă la neclară. Dublă refracţie pozitivă energică. Durit. 6—6,5.

Fig. 232. Cristale de rutil.



Gr. sp. 4,2—4,3. Luciu adamantin sau metalic. $n_0=2{,}616$, $n_e=2{,}903$ (în flacără de sodiu); dispersie puternică. Culoare brun-roşie, roşie, galbenă cu reflexe interne şi chiar neagră.

Conţine 61,15% Ti, 38,85% O. Cînd conţine oxid de fier pînă la 10% se numeşte *iserin*, iar cînd conţine pînă la 30% FeO se numeşte *nigrin*. Mai poate conţine VO_2. La suflător este infuzibil. Acizii nu-l dizolvă. Devine solubil prin topire cu carbonaţi alcalini. Soluţia conţinînd un exces de acid

Scanned with OKEN Scanner

prin adăugire de foi de staniu capătă o frumoasă culoare violetă. Cu sarea de fosfor dă o perlă incoloră, care în flacăra de reducere devine violetă.

Cîteodată cristalele se găsesc sub formă de incluziuni în feldspat şi cuarţ şi atunci sînt lungi şi foarte subţiri, formînd o reţea aciculară (*sagenit*), apoi în cristale care se întretaie sub unghiuri de 65°35′ şi 54°44′, sau în cristale scurte şi concrescute în cristale de fier oligist (ca la Cavradi în Tavetsch—Elveţia) şi aşezate paralel cu feţele de bazipinacoid ale acestora.

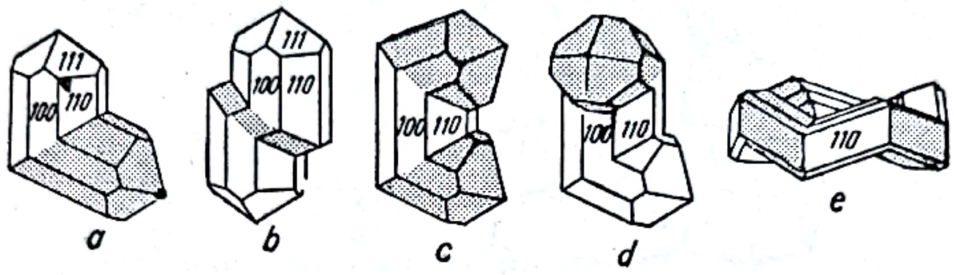


Fig. 233. Cristale maclate de rutil:
a — maclă în genunchi; *b* — maclă polisintetică; *c* — cu axa verticală în acelaşi plan; *d* — cu axa verticală în plane diferite; *e* — maclă în inel formată din opt indivizi.

Formarea sa este în legătură cu variate procese naturale. În filoane de pegmatit gabbroidic, alături de apatit, a fost găsit în Norvegia la Kragerő şi în S.U.A. la Nelson şi în Virginia. Remarcabile sînt cristalele găsite în filoanele de tip alpin. Se mai poate forma, cu aspect acicular, în roci sedimentare argiloase sau în bauxite în urma descompunerii mineralelor cu titan, cît şi în urma unor procese metamorfice intense. În această geneză au fost găsite cristale de dimensiuni mari în S.U.A. (Arkansas) alături de cianit şi la Graves Mountain (Georgia), pînă la 6 cm lungime. Fiind chimic stabil se întîlneşte adeseori în formaţiuni aluvionare sub formă de granule rotunjite şi galeţi.

În România a fost recunoscut în mai multe locuri: în şisturi cristaline din Carpaţii Orientali şi din Dobrogea; în roci eruptive bazice din Banat, din Dobrogea şi din Munţii Mureşului; în Carpaţii Orientali a fost recunoscut în gresia de Kliwa. Forma sagenitică se întîlneşte mai frecvent ca separaţii în biotite. Se cunosc apariţii de cristale rezultate din dezagregarea rocilor primare, cum sînt cele de la Pianul de Sus, alături de aur, cele de pe versantul nordic al Munţilor Făgăraş şi Muntele Mic, cît şi din Poiana Ruscă (versantul sudic), sau cele din Munţii Sebeşului.

Se găseşte de asemenea în Norvegia la Arendal, Snarum şi Risor; în Finlanda; în Austria; în U.R.S.S. în filoanele de pegmatit din Munţii Ilmen la Semiz-Bugu (alături de corindon) şi aluvionar în partea de mijloc a Uralilor; în Tirol; în Elveţia la St. Gothard, în filoane de tip Alpin la Ticino şi Binnental; în Franţa la S. Yrieix lîngă Limoges; în Scoţia; în Irlanda; în Brazilia în filoane de tip alpin; în S.U.A. (Maine, Connecticut, Massachusetts).

Se prepară şi sintetic pentru pietre preţioase.

Rutilul serveşte la prepararea ferotitanului (întrebuinţat la fabricarea oţelurilor speciale rezistente la şoc), în ceramică ca pigment brun, în telegrafia fără fir ca detector, la fabricarea albului de titan etc.

Scanned with OKEN Scanner

Ilmenorutil. Este de fapt rutilul cu 14—20% Nb_2O_5 şi 11—14% Fe_2O_3. Se formează împreună cu foarte asemănătorul *strüverit* (care face trecerea spre *tapiolit*). Amîndouă mineralele sînt de culoare neagră cu urma roşie-brună, $n_{Li}=2{,}50$. Gr. sp. 5,6. Este un exemplu tipic de diadochie ioni cu raze egale, însă de diferite valenţe.

Se întîlneşte în Munţii Ilmen din U.R.S.S.; în Norvegia la Erge, Tvederstrand; în Madagascar; în S.U.A. în mina Etta (Dakota de Sud).

Priderit — $(K, Ba)_{1,33}[(Ti, Fe^{3+})_8O_{16}]$. Reţeaua identică cu a criptomelanului, cu $a_0=10{,}11$, $c_0=2{,}96$ Å. Unele proprietăţi sînt însă identice cu ale rutilului. Prezintă cristale de mărimea unui milimetru. Gr. sp. 3,87. $n_0>2{,}10$. Policroic, de la puternic roşu-brun la aproape negru. Se întîlneşte în roci cu leucit din Australia de vest (Podişul Kimberley).

Redledgeit — $(Mn,Ca,OH,H_2O)_2\leqslant 2[(Ti,Cr^{+3})_8O_{16}]$. Structură asemănătoare cu a criptomelanului: C^6_{4h}, cu $a_0=20{,}23$; $c_0=5{,}88$ Å; $Z=8$. Gr. sp. 3,74. Cristale de culoare neagră. Se găseşte în Caledonia la mina Ledge.

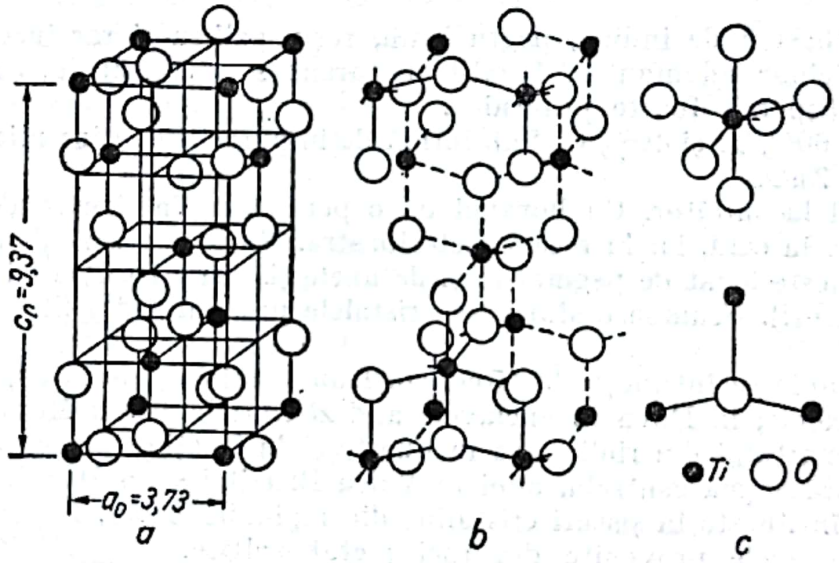


Fig. 234. Reţeaua cristalină a anatasului:
a — celula elementară; *b* — legăturile dintre titan şi oxigen; *c* — aşezarea ionilor de oxigen în jurul ionilor de titan.

Cafetit — $(Ca,Mg)(Fe,Al)_2Ti_4O_{12}\cdot 4H_2O$. Cristale pseudorombice, aciculare, striate după axa *c*, cu $a_0=31{,}40$, $b_0=12{,}14$; $c_0=4{,}97$ Å; $Z=6$. Durit. 4. Gr. sp. 3,28. Culoare galben (cenuşiu) sau incolor $n_x=1{,}95$; $n_y=2{,}08$; $n_z=2{,}11$. Provine din reacţiile *dysanalytului* $(Ca,Ce)(Ti,Nb)O_3$. Se găseşte în Afrikanda (Siberia).

Anatas (Octaedrit) — TiO_2. Tetragonal. Reţeaua D^{19}_{4h} — centrată intern (ca în fig. 234, *a*, *b*, *c*), cu $a_0=3{,}73$; $c_0=9{,}37$ Å. $Z=4$. $a:c=1:2{,}511$. Prezintă următoarele feţe reunite în diverse combinaţii: (111), (016), (017), (001),

Scanned with OKEN Scanner

(117), (115), (113), (101), (103), (105), (201), (100), (112), (223), (305). Formele prismatice sînt foarte rare. Cristalele sînt de obicei scurte şi bine formate, cu feţele unite şi strălucitoare, rezultate mai ales din combinaţiile (101) şi (001) şi terminate adeseori cu feţele: (103), (105), (107) (305) (fig. 235) etc. Clivează perfect după (101) şi după (111). Durit. 5,5—6. Gr. sp. 3,83—3,93.

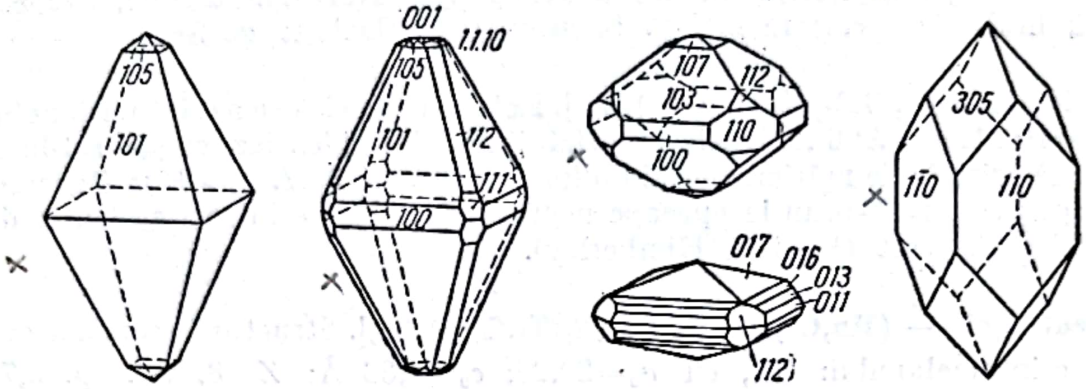


Fig. 235. Cristale de anatas cu diferite forme în diferite combinaţii de feţe.

Culoarea albastru de indigo, negru brun, roşu, galben şi rar incolor. Luciu metalic şi chiar adamantin. Semi-transparent sau translucid, cu $n_0=2{,}56$, $n_e=2{,}49$. Dispersie foarte puternică.

Conţine 60% Ti şi 40% O. Sub formă de impurităţi conţine mici cantităţi de FeO şi ZnO.

Infuzibil la suflător. Cu boraxul dă o perlă care în flacăra de reducere este galbenă la cald, iar la rece violet-albastră. Nu este atacat de acizi.

Genetic este legat de pegmatite şi de unele şisturi cristaline (cloritoşisturi sau micaşisturi). Frumoase sînt însă cristalele provenite din filoanele de tip alpin.

În România se întîlneşte la Greci (în Dobrogea) în gabrou cuarţifer şi în granit piroxenic; la Deva în enclavele andezitelor; la Roşia Montană în incluziunile cuarţului din riolite. Se întîlneşte şi în fracţiunea grea a unor nisipuri din Dobrogea centrală, apoi în Valea Bistriţei şi în Munţii Bihorului. Mai rar se întîlneşte în şisturi cristaline din regiunile Zalău, Răzoare, Rodna sau în corneenele provenite din roci metabazaltice.

Cu aceeaşi geneză se găseşte: în Franţa mai ales la Bourg d'Oisans; în Norvegia; în U.R.S.S. (în Ural de nord şi sud, în aluviuni); în Anglia (Devonshire) la Tavistoc în filoane de tip alpin şi în Cornwall; în Brazilia la Minas Geraes; în Elveţia la Binnental (varietatea *wiserine*) şi în Val Tavetsch, în Austria la Salzburg. În S.U.A. se găseşte în Carolina de Nord, Massachusetts (la Somerville) şi în Colorado la Gunnison.

Din cauza formei sale octaedrice predominante (v. fig. 235) i s-a dat numele de *octaedrit* sub care este cunoscut adesea. Numele de anatas i-a fost dat mai tîrziu.

Selenolit — SeO_2. Este cunoscut nu de mult ca o raritate în Argentina la Cacheuta, şi în Bolivia la Pacajake. Sintetic se arată a fi tetragonal, cu $c/a=0{,}605$.

lepidocrocitului (Rubinglimmer) de forma CrO · OH. Se întîlneşte în Guinea la Merume în cantităţi remarcabile şi probabil în zona de alterare a cromitelor din Turcia de la Guleman.

Rabdionit, pe lîngă hidroxid de mangan, mai conţine Cu şi Fe.

Lampadit — mangan cupros. Este un wad cu conţinut de 4—18% oxid de cupru şi adesea şi de cobalt (ca şi *lubeckitul*).

Skemmatit — $3MnO_2 \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$. Este un produs de alterare a piroxmangitului. Culoarea albă. Urma brună. Durit. 5,5—5,6. Fuzibil lăsînd o globulă magnetică. Se întîlneşte în S.U.A. la Iva, Anderson în Carolina de Sud.

Sassolin (acidul boric) — $B(OH)_3$. Triclinic, cu $a_0=7{,}04$, $b_0=7{,}04$, $c_0=6{,}56$ Å; $\alpha=92°30'$; $\beta=101°10'$; $\gamma=120°0'$; $Z=4$. Se întîlneşte în foiţe pseudomhexagonale sau tabular, după (001). Luciu perlos. Clivaj perfect după bază (001). Durit. 1. Gr. sp. 1,45. Se simte gras la pipăit. Gust acru. Optic (—). $n_x=1{,}340$; $n_y=1{,}456$; $n_z=1{,}459$. Uşor fuzibil cu coloraţia flăcării în verde. Solubil în apă rece. Se întîlneşte sub formă de eflorescenţe în fumarole alături de săruri de amoniu în insula Vulcano. Se depune din apele calde în Italia la Sasso (în Toscana) şi din sofionele de la Voltena şi Massa Morittima. Apare de asemenea în insula Lipari din abundenţă în craterul Vulcano, în fisurile vulcanului Avatsch din Kamciatka etc. Se mai întîlneşte în ape de zăcăminte petrolifere.

Quenselit — $PbO \cdot MnO \cdot OH$ sau $2PbO \cdot Mn_2O_3 \cdot H_2O$. Monoclinic. $a_0=5{,}61$; $b_0=5{,}68$; $c_0=9{,}13$ Å; $\beta=93°29'$. Clivează perfect după (001). Culoare neagră cu urma brun închis. $n=$ foarte mare. Durit. 2,5. Gr. sp. 6,84. Se găseşte alături de calcit în Suedia la Längban. Apare alături şi de minerale cu fier sau de baritină.

Hydrocalumit — $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 3H_2O$. Monoclinic; C_2^2 — pseudohexagonal. Clivează perfect după bază. Este un mineral rezultat rar prin alterarea mineralelor de contact, descris în Irlanda la Scawt Hill.

Beljankinit — $Ca_2Ti_{12}NbZrSiO_{32} \cdot 28H_2O$. Ortorombic sau monoclinic se întîlneşte în granule cristaline constituind mase tabulare. Durit. 2—3. Gr. sp. 2,40. Solubil în acizi. Culoarea galben-brună. $n_y=1{,}777$. Optic (—).

Perowskit — $CaTiO_3$. După forma exterioară este cubic, însă, ca şi leucitul şi boracitul, este construit din lamele biaxe (monoclinice) maclate, care la încălzire nu-şi schimbă structura (stabil la temperatură scăzută). Reţeaua: $a_0=15{,}26$ Å; $Z=64$ (fig. 249). Cristalele sînt foarte mari, cu aspect cubic. Feţele de cub prezintă striuri paralele cu muchiile (fig. 250), adesea concrescute cu feţele de (100) la care se mai asociază (111) şi (110). Mai apar şi feţe de (*hkO*), (*hkk*) şi (*hkl*). Rar în agregate. Clivează după (100) destul de clar. Durit. 5,5. Gr. sp. 4. Luciu adamantin spre metalic, netransparent (şi negru),

rar transparent. Culoarea roşu-brun, portocaliu, sau de culoarea mierei de albine. $n=2{,}34$. Urma albă sau galben-gri.

Conţine 41,1% CaO, 38,9% TiO_2. Mai conţine încă mici cantităţi de Fe (pînă la 2%), cîteodată Cr, Al şi elemente de pămînturi rare (knopit, v. mai jos). Infuzibil la suflător. Nu se descompune decît în H_2SO_4 la cald sau prin fuziune cu bisulfat de potasiu.

Perowskitul nu formează în general acumulări importante. Se întîlneşte însă microscopic în bazaltele cu melilit, nefelin şi leucit; eventual şi în zăcă-

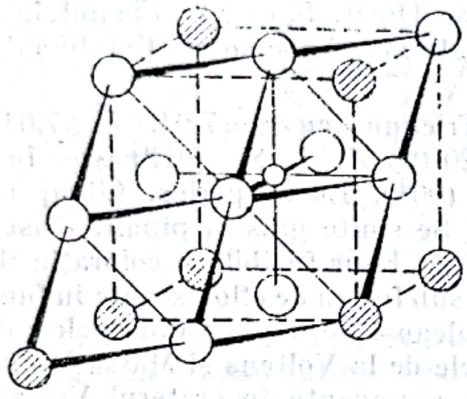


Fig. 249. Reţeaua cristalină a perowskitului.

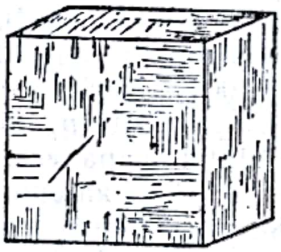


Fig. 250. Cristal de perowskit.

mintele de titanomagnetit şi de cromit. În U.R.S.S. la Saranovsk (Urali) s-a găsit un perowskit cromifer format în zăcăminte de cromit. Se mai formează în zăcăminte pirometasomatice, legate de roci eruptive bazice în U.R.S.S. la Naziam şi Şişim în Urali, apoi în cunoscutele mine de la Ahmatovsk (aici hidrotermal în titanomagnetit) şi la Melnikovsk în interesante parageneze. În cea din urmă regiune s-au format cristale de origine metasomatică, destul de mari, prinse în şisturi cloritice şi calcare. Se mai cunoaşte în Elveţia pe valea Zermatt, în Italia în Tirol la Pfitsch şi la Emarese (Piemont), în Finlanda la Vuorijärvi, în Brazilia la Bajagem etc.

Knopit. Un perowskit cu 4—5% ceriu. Se prezintă în cristale cubice negre, cu gr. sp. 4,2. Luciu metalic. Izotrop, cu $n=2{,}30$. Se întîlneşte în Suedia aproape de Alnö (Västernorrland) în calcare metamorfozate şi în formaţiuni primar magmatice.; în U.R.S.S. (peninsula Kola) la Afrikanda.

Dysanalyt — **(Ca,Ce)(Ti,Nb)O_3** (poate conţine şi Fe). Pseudocubic, probabil ortorombic. Se prezintă în cristale cubice, cu clivaj cubic. Durit. 5—6. Gr. sp. 4,1. Culoarea cenuşie închisă de fier. Izotrop. $n=2{,}33$. Aparent biax. Optic (+).

Apare granular în R. F. Germania în argilele de la Vogtsburg, Kaiserstuhl, Baden; în S.U.A. la Magnet Cove (Arkansas); în Italia la M. Somma (Vezuviu). Varietatea *obruchevit* conţine Y în locul ceriului.

Scanned with OKEN Scanner

Loparit $(Na, Ce, Ca)_2(Ti, Nb)_2O_6$. Conține pînă la 34% Ce și pînă la 10% Nb. Cubic, cu structură identică cu a perowskitului. Prezintă forme de cub (001), combinate cu fețe de (111) (fig. 251). Prezintă macle asemănătoare cu ale fluorinei (fig. 252). Culoare neagră. Urma roșu-brună. Durit. 5,5. Gr. sp. 4,77. Apare asociat de obicei cu eudialit, egirin, ramsayit și sfen în carbonatitele și sienitele alcaline din peninsula Kola U.R.S.S.

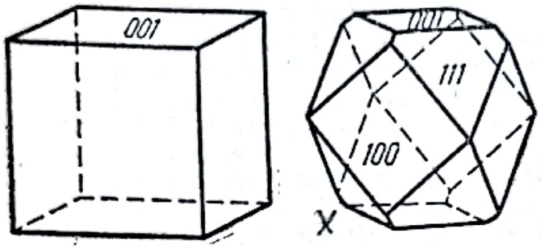


Fig. 251. Cristale de loparit.

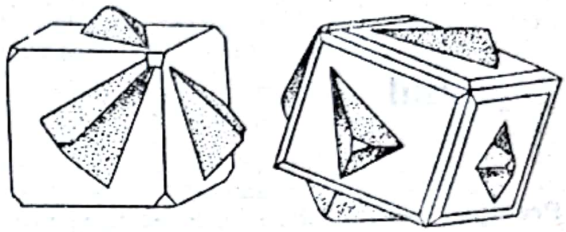


Fig. 252. Macle de loparit.

Irinit. Conține ≈13% ThO_2 și este izotropizat.

Zirkelit — $(Ca,Fe)(Zr,Ti,Th)_2O_5(\pm Fe)$. Cubic, cu $a_0=10,3$ Å. Clivaj octaedric. Spărtură concoidală. Maclează după legea spinelului, sau polisintetic. Durit. 5,5. Gr. sp. 4,7. Culoare neagră. Luciu rășinos. $n=2,19$.

Se găsește alături de perowskit și baddeleyit în piroxenite magnetitice din Brazilia de la Jacupiranga (Sao Paulo) și în Sri-Lanka.

Uhligit — $Ca(Zr,Ti)_2O_5$. $CuAl_2TiO_5$. Cubic cu aspect octaedric. Maclează la fel ca spinelii. Clivează cubic. Culoare închisă (brun). Transparent în secțiuni subțiri. Se găsește în Tanganica la Lake Magad, în sienite nefelinice.

Oliveirait — $3ZrO_2 \cdot 2TiO_2 \cdot 2H_2O$. Amorf. Culoare verzuie-gălbuie. Se găsește asociat cu euxenit în Brazilia aproape de Pomba, Minas Geraes.

Delorenzit. Compoziție complexă, în care intră oxizi de titaniu, de fier, de uraniu și ytriu. Apare otorombic în cristale prismatice. Durit. 5—5,5. Gr. sp. 4,7. Culoare neagră. Luciu rășinos. Se găsește în Italia în pegmatitele de la Graveggia, Piedmont.

Lueshit — $NaNbO_3$, cu $a_0=5,51$; $b_0=5,53$; $c_0=15,50$ Å. Se prezintă în cristale pseudo-cubice, practic numai cu fețe de (100). Durit. 5,5. Gr. sp. 4,44. Culoare neagră; în secțiuni subțiri transparent. $n=2,3$.

Bogat în Nb se întîlnește în Zair în carbonatitele din Lueshe, Kivu. Substanța sintetică devine peste 640°C cubică, identic probabil cu varietatea de mineral denumită *igdloit* din S. W. Groenlandei, care are $a_0=3,89$ Å.

BIBLIOTECA MUNICIPALĂ IAȘI

Scanned with OKEN Scanner

Cuprinsul

Prefață 3

Partea întîi

Mineralogia generală

1. **Morfologia mineralelor (cristalelor)** 7
   1.1. Creşterea şi dizolvarea cristalelor 7
   1.2. Deosebirile esenţiale dintre mineralele cristalizate şi mineralele necristalizate 14
   1.3. Caracterele geometrice ale poliedrelor cristaline 17
      1.3.1. Legea constanţei unghiurilor 17
      1.3.2. Legea simetriei cristalelor 23
         1.3.2.1. Operaţii de transformări simetrice la poliedrele cristaline . 23
         1.3.2.2. Deducerea prin reflexie a elementelor de simetrie posibile la poliedrele cristaline şi la structurile lor interne . . . 29
         1.3.2.3. Compunerea elementelor de simetrie 32
         1.3.2.4. Direcţii unice şi direcţii simetric egale la poliedrele cristaline 33
         1.3.2.5. Clase cristalografice 36
         1.3.2.6. Singonii (grupări de sisteme cristaline) 37
         1.3.2.7. Formele poliedrelor cristaline 41
         Forme simple ale singoniilor cristaline 41
         Forme şi aspecte ale cristalelor reale 52
      1.3.3. Legea indicilor raţionali 54
         a. Indicii feţelor de cristal (sau a planelor reticulare) . . . . .
         b. Axe cristalografice. Relaţia axială. . . . . .
      1.3.4. Regula zonelor 60
   1.4. Reprezentarea în plan a poliedrelor cristaline. Proiecţii 61
   1.5. Edificii cristaline complexe 68
      1.5.1. Concreşteri (asocieri) paralele 69
      1.5.2. Concreşteri simetrice (macle) 69
      1.5.3. Alte aspecte ale edificiilor cristaline 72

2. **Structura internă a cristalelor (mineralelor)** 73
   2.1. Consideraţii ipotetice 73
   2.2. Determinarea structurii interne a cristalelor prin roentgenometrie . . . 84
      2.2.1. Difracţia radiaţiei X în structurile cristaline 85
      2.2.2. Metode de investigare a structurilor cristaline 89

3. **Proprietăţile fizice ale mineralelor** 91
   3.1. Culoarea mineralelor 91
   3.2. Urma 93

Scanned with OKEN Scanner

3.3. Luciul mineralelor 94
3.4. Transparența și opacitatea mineralelor 96
3.5. Luminiscența mineralelor 97
3.6. Coeziunea mineralelor 99
a. Deformații elastice (reversibile) 100
b. Deformații plastice (ireversibile) 102
c. Deformații permanente (reziduale) 106
— Clivajul mineralelor 107
— Spărtura mineralelor 109
— Duritatea mineralelor 109
3.7. Greutatea specifică a mineralelor (densitatea) 114
3.8. Caractere organoleptice și aprecieri calitative de recunoaștere a mineralelor 116
3.8.1. Gustul 116
3.8.2. Mirosul 117
3.8.3. Pipăitul (tușeul) mineralelor 118
3.8.4. Alte aprecieri senzoriale calitative de recunoaștere a mineralelor 118
3.9. Comportarea radiației electromagnetice față de structurile interne ale cristalelor 119
3.9.1. Propagarea luminii în medii izotrope și anizotrope 121
3.9.2. Reflexia și refracția la cristale 124
3.9.3. Polarizarea luminii 133
3.9.4. Fenomene optice prezentate la microscop de o lamă cristalină cu fețe paralele 137
3.9.4.1. Comportarea lamei în lumină paralelă 137
3.9.4.2. Comportarea lamei în lumină convergentă 139
3.9.5. Polarizarea rotatorie 142
3.10. Proprietăți termice ale mineralelor 143
a. Dilatarea termică 143
b. Conductivitatea termică 144
c. Radiația termică 144
d. Căldura specifică 146
3.11. Proprietățile electrice ale mineralelor 147
a. Conductivitatea electrică și termoelectrică 147
b. Termoelectricitatea 147
c. Piroelectricitatea 148
d. Piezoelectricitatea 148
3.12. Proprietăți magnetice ale mineralelor 150
3.13. Radioactivitatea mineralelor 151

4. Proprietățile chimice ale mineralelor (cristalochimie) 160
4.1. Raze ionice și atomice 160
4.2. Numărul de coordinare 161
4.3. Tipurile de legături interatomice 161
4.4. Fenomene de polarizare în rețelele cristaline 164
4.5. Structurile cristaline și factorii care le condiționează 165
4.6. Energia rețelelor cristaline 169
4.7. Clasificarea rețelelor cristaline 170
4.8. Izomorfism — Izotipie 172
4.9. Polimorfism — Politipie 175

5. Mineralogeneza (cristalogeneza) 178
5.1. Formarea mineralelor din soluții magmatice 179
5.1.1. Caracteristicile fizice și chimice ale unei soluții magmatice . . . 183
5.1.2. Stadiile de cristalizare a magmelor 185
5.1.3. Produsele de cristalizare a magmelor 189
5.1.4. Desomogenizarea (diferențierea) magmelor 192
5.2. Formarea mineralelor din soluții apoase reci. Minerale sedimentare . . 194

Scanned with OKEN Scanner

5.3. Formarea mineralelor în fază solidă — Minerale metamorfice 199
5.3.1. Factorii care condiţionează formarea mineralelor în faza solidă . 200
5.3.2. Reacţii în faza solidă 201
5.3.3. Faciesuri 205

Partea a doua

Mineralogia descriptivă

6. Elemente native 211
6.1. Elemente metaloidice 212
diamant (212); grafit (216); *schungit* (217); *quisqueit* (218); sulf (218); seleniu (222); telur (222); *lionit* (222); *telur-seleniu* (223).
6.2. Elemente semimetalice 223
arsen (223); antimoniu (stibiu) (224); *allemontit* (225); bismut (225); tantal (225)
6.3. Elemente native metalice 225
argint (225); *küstelit* (226); *arcverit* (226); *amalgam* (226); cupru (227); fier (228); *α-fier nativ* (ferit) (229); *fier teluric* (229); *fier meteoric* (229); aur (230); *electrum* (232); *porpezit* (232); *rodit* (232); *amalgam de aur* (232); mercur (232); zinc (233); staniu (233); plumb (233); platină (233); *feroplatină* (234); *platin-iridiu* (234); *iridiu* (234); *osmiridiu (newjanskit)* (235); *iridosmiu (sysserskit)* (235); *aur-osmiridiu* (235); paladiu (235); *potarit* (235); *stannopaladinit* (235); *norilskit* (235); *nigglüt* (235).

7. Sulfuri şi combinaţii asemănătoare 236
7.1. Sulfuri, seleniuri, telururi de semimetale 237
realgar (237); auripigment (237); *jeromit* (238); *dimorphin* (238); stibină (antimonit) (239); *metastibnit* (239); bismutină (240); *guanajuatit (frenzelit, selenobismutit* (241); tetradimit (241); *ocru de bismut* (241); *ciclovait* (241); *ikunolit* (241); *laitakarit* (241); *joseit* (241); *hedleit* (242); *telurobismut* (242); *wehrlit (pilsenit)* (242); molibdenit (242); *jordisit* (243); tungstenit (243); patronit (rizopatronit) (243).
7.2. Sulfuri, seleniuri, telururi, arseniuri de metale 243
diskrasit (243); *huntilit* (244); *animikit* (244); *chilenit* (244); horsfordit (244); koutekit (244); domeykit (244); stibiodomeykit (244); *mohawkit* (245); *ledouxit* (245); *dinerit* (245); algodonit (245); whitneit (245); novakit (245); cocinerit (245); stutzit (245); rickardit (245); *weissit* (245); maucherit (246); galenă (246); cuproplumbit (247); *alisonit* (247); altait (248); oldhamit (248); clausthalit (248); *zorgit* (248); argentit (249); *acantit* (249); jalpait (256); hessit (250); *botesit* (250); petzit (250); aguilarit (251); naumanit (251); cacheutit (251); berzelină (berzelianit) (251); eucairit (251); crookesit (252); umangit (252); klochmanit (252); *penroseit* (252); calcozină (chalcocit) (252); stromeyerit (254); cubanit (chalmersit) (254); sternbergit (254); *argentopirit* (255); *argiropirit* (255); *friseit* (255); blendă (sfalerit) (255); *cleiofan* (256); *marmatit* (257); *cristofit* (257); *pribramit* (257); *wurtzit* (257); *erythrozineit* (258); metacinabarit (258); *guadalcazarit* (258); tiemannit (259); *onofrit* (259); coloradoit (259); alabandină (259); pentlandit (259); *morenosit* (260); cinabru (260); greenockit (262); millerit (262); nichelina (niccolit) (263); *annabergit* (264); *cloantit* (263); *rammelsbergit* (263); breithauptit (264); pirotină (264); *troilit* (265); *hidrotroilit* (266); covelină (866); bornit (267); germanit (267); linneit (268); violarit (268); *siegenit* (268); *polidimit* (268); *carolit* (268); *greigit* (268); *daubreelit* (268); *badenit* (269) (277) calcopirită (269); pirita (270); *bravoit (mechernichit)* (273); *hengleinit* (273); hauerit (273); arsenoferit (273); sperilit (273); cobaltină (274); gersdorfit (275); *annabergit* (275, 277, 325); *modderit* (275); ullmanit (275); *korynit* (275); *villamaninit* (276); *villyamit* (276); *kallilit* (276); laurit (276); smaltină (277);

Scanned with OKEN Scanner

eritrină (277); cloantit (277); skuterudit (278); *skuterudit nichelifer* (278); *bismuto-smaltină* (278); marcasită (278); löllingit (279); *leucopirită* (280); *geyerit* (280); *glaucopirită* (280); safflorit (280); rammelsbergit (282); *pararammelsbergit* (281); mispichel (arsenopirită) (281); gudmundit (282); glaucodot (283); cooperit (283); wolfachit (283); melonit (283); silvanit (telur grafic) (284); calaverit (284); krennerit (285); muthmannit (285); empressit (285); săcărîmbit (nagyagit) (285); kermesit (pirostibit) (286); voltzit (voltzin) (286)

7.3. Sulfosăruri 286
eichbergit (286); vrbait (286); livingstonit (287); histrixit (287); *chiviatit* (287); gladit (287); lindströnit (287); rezlenit (287); trechmannit (287); platinit (287); zinckenit (287); keeleyit (288); andorit (288); *webnerit* (298); *sundtit* (288); lindströmit (288); hutchinsonit (288); chalcostibit (wolfsbergit) (288); emplectit (289); *cuprobismutit* (289); miargirit (289); kenngottit (290); smithit (290); sartorit (skleroclaz) (290); lorandit (290); mattildit (schapbachit) (291); aramayoit (291); galenobismutit (291); *weibullit* (291); *alaskait* (291); berthierit (291); fülöppit (292); plagionit (292); *liveingit* (292); *bismutoplagionit* (292); baumhauerit (292); fizelyit (293); semseyit (292); ramdohrit (293); heteromorfit (293); rathit (293); schirmerit (293); hammarit (293); wittit (294); benjaminit (294); klaprothit (klaprothalit) (294); jamesonit (294); *plumosit* (294); *warrenit* (295); *comuccit* (295); dufrenoysit (295); owyheeit (295); cosalit (bjelkit) (295); *kobellit* (295); berthonit (296); semseyit (296); *boulangerit* (296); *embrithit* (296); *plumbostibit* (296); *mullanit* (296); *epiboulangerit* (296); freislebenit (296); diaforit (297); bournonit (297); seligmannit (298); aikinit (patrinit) (298); lilianit (299); wittichenit (299); pirargirit (299); proustit (300); pirostilpnit (301); samsonit (301); xanthoconit (rittingerit) (301); *sanguinit* (302); *guitermanit* (302); *stylotipit* (302); *falkenhainit* (302); *tapalpit* (302); tetraedrit (302); *fahlerz* (302); *tennantit* (302); *schwazit (hermesit)* (304); *annivit* (304); *malinowskit* (304); *binnit* (304); *lengenbachit* (304); meneghinit (304); jordanit (305); *reniformit* (305); *guitermanit* (305); goongarrit (305); stefanit (306); geocronit (306); *goldfieldit* (307); *beegerit* (307); gratonit (307); polibasit (307); *hatchit* (307); pearceit (308); poliargirit (308); *ultrabasit* (308); enargit (308); *guayacanit* (309); *luzonit* (309); *famatinit* (309); sulvanit (309); *epigenit* (310); stannin (310); *bolivianit* (310); argyrodit (310); canfieldit (311); teallit (311); francheit (311); cillindrit (311)

8. **Haloide**

8.1. Cloruri, bromuri, ioduri, floruri 312
calomel (313); *iodura de mercur* (313); kleinit (313); mosesit (313); nantokit (314); marshit (314); miersit (314); *cuproiodargirit* (314); sare gemă (halit) (314); *hidrohalit (kriohalit)* (316); huantajayit (316); villiaumit (316); *carobbiit* (316); silvină (316); salmiac (317); cerargirit (317); embolit (318); bromyrit (318); iodobromit (318); iodargirit (iodyrit) (318); *tocornalit* (318); fluorină (318); yttrofluorit (320); yttrocerit (320); zamboninit (321); sellait (321); cutunnit (321); matlockit (321); *cloromagnezit* (321); *molysit* (321); fluocerit (tysonit) (322); hydrofilit (322); baumlerit (322) *chloromanganokalit* (322); rinneit (322); criolit (322); cryolithionit (323); chiolit (323); *avogadrit* (323); hieratit (324); *malladrit* (324);

8.2. Oxicloruri, oxifluoruri 324
atacamit (324); *paratacamit (atelit)* (324); *botallackit* (324); *melanothalit* percylit (325); cumengit (cumengeit (325); pseudoboleit (325); boleit (325); diaboleit (325); chloroxifit (326); penfieldit (326); fiedlerit (326); laurionit (326); *paralaurionit* (326); mendipit (326); *daviesit* (326); schwartzembergit (327); lorrettoit (327); hämatofanit (327); kempit (327); daubreeit (327); koenenit (327); eglestonit (327); terlinguait (327)

8.3. Cloruri, floruri hidratate 328
carnalit (328); *almerait* (328); *douglasit* (328); *bischofit* (328); *kremersit* (329); *erytrosiderit* (329); *mitscherlichit* (329); *tachhydrit (tachyhydrit)*

Scanned with OKEN Scanner

(329); *fluellit* (329); *chloraluminit* (329); *prosopit* (329); *pachnolit* (329); *thomsenolit* (330); *gearksutit* (330); *ralstonit* (330); *zirklerit* (330); *boldyrevit* (330); *creedit* (330); *trudellit* (331)

9. **Oxizi şi hidroxizi**

9.1. Grupa oxizi de siliciu 333
cuarţ (335); *cristal de stîncă* (339); *cuarţ comun* (339); *cuarţ hialin* (339); *calcedonie* (340); *silex* (341); *jasp* (341); tridimit (342); cristobalit (343); *bobkovit* (343); *lechatelierit* (343); *melanoflogit* (343); *keatit (silica-K)* (344); *coesit* (344); *stishovit* (344); opal (344)

9.2. Oxizi de semimetale, de telur şi tungsten 346
arsenolit (sînge de arsen) (346); claudetit (346); valentinit (347); senarmontit (348); bismit (348); sillenit (348); *russelit* (348); tellurit (ocru de telur (348); *paratelurit* (349); tungstit (ocru de wolfram (349); meymacit (349); *hidrotungstit* (349); torotungstit (349); cervantit (ocru de antimoniu) (349); stibiconit (349); *parzit* (350)

9.3. Oxizi de metale 350
cuprit (350); *calcotrichit* (350); *zighelină* (352); periclas (magnesia) (352); manganosit (353); bunsenit (353); palladinit (353); monteponit (353); *wüstit* (353); *oxid de calciu* (353); *murdochit* (353); zincit (353); bromellit (354); massicot (beeiglätte) (354); litargă (goldglätte) (354); tenorit (melaconit) (354); *melanochalcit* (355); *hidroternorit* (355); *paramelaconit (paratenorit)* (355); montroidit (355); corindon (355); hematit (fier oligist, specularit (359); *martit* (361); maghemit (361); eskolait (362); karelianit (362); ilmenit (362); *kibdelofan; menaccanit* (362); *picrotitanit* (363); *iserin* (363); *crichtonit* (363); senait (364); *ferutit (davidit)* (364); *mohsit* (364); pyrofanit (364); geikielit (364); bixbyt (sitaparit) (364); hoegbomit (365); *Freudenburgit* (365); nigerit (365); hibonit (365); magnetoplumbit (365); plumboferit (365); vredenburgit (366); spinel (366); *spinel nobil (rubin spinel)* (367); *ceylonit (pleonast)* (367); *clorospinel* (367); *picotit (spinel de crom)* (367); *hercinit* (368); *cromohercinit* (368); *gahnit* (368); *antomolit* (368); *dysluit* (368); *kreitonit* (369); *galaxit* (369); magnetit (369); *titanomagnetit* (370); *ulvit (ulvospinel* (370); magnezioferit (magnoferit) (371); franklinit (371); trevorit (371); jacobsit (372); cromit (372); *magnocromit* (373); crisoberil (cimofan) (373); taaffeit (374); hausmannit (374); *hidrohausmanit* (375); heterolit (hetaerolith) (375); *wolftonit* (375); hollandit (376); coronadit (376); cesarolit (376); marokit (376); minium (mennige) (376); Crednerit (377); delafossit (377); braunit (377); casiterit (kassiterit) (378); *holzzin* (380); *franckeit* (380); pirolusit (polianit) (380); *manganomelane* (380); kryptomelan-K (381); *romanechit* (381); *todorokit* (381); *woodruffit* (381); *wad* (382); psilomelan (382); asbolan (382); ramsdelit (382); *nsutit* (382); *birnessit* (382); *rancieit* (382); rutil (382); ilmenorutil (385); priderit (385); redledgeit (385); cafetit (385); anatas (octaedrit) (385); *selenolit* (386); brookit (387); plattnerit (387); baddeleyit (brazilit) (388); *zirconoxid* (388); *zirkonglaskopf* (388); *zircon-favas* (388); diaspor (388); böhmit (boehmit) (390); *kaiserit* (390); *tanatarit* (391); *alumogel* (391); *sporagelit* (391); *cliachit* (391); *bauxit* (391); *goethit* (391); *hematit brun* (392); lepidocrocit (mica rubinie) (393); *akaganeit* (394); limonit (brauneisenerz) (395); *xantosiderit* (395); *stilpnosiderit* (395); *limonit compact* (395); *limonit pămîntos* (395); manganit (acerdoză) (396); *sfenomanganit* (396); groutit (397); *vernadit* (397); brucit (397); *nemalit* (398); *manganbrucit* (398); *ferobrucit* (398); pyrochroit (399); *backstromit* (pseudopycrochroit) (399); portlandit (399); amakinit (399); gibbsit (hidrargilit) (399); calcofanit (hidrofranklinit) (401); cupromanganit (401); scarbroit (401); litioforit (401); sohngeit (402); stottit (402); souxit (varlamoffit) (402); heterogenit (transvaalit, stainierit, trienit) (402); merumit (402); *lampadit* (403); *skemmatit* (403); *rabdionit* (403); sassolin (acid boric) (403); quenselit (403); hydrocalumit (403); beljankinit (403); perowskit (403); *knopit* (404); dysanalyt (404); loparit (405); *irimit* (405); zirkelit (405); uhligit (405); oliveiraite (405); *delorenzit* (405); lueshit (405)

BIBLIOTECA MUNICIPALĂ IAŞI

Scanned with OKEN Scanner

Control ştiinţific:
Acad. Prof. DAN GIUŞCĂ
Redactor: IOAN CISMAŞ
Tehnoredactor: MARIA IONESCU
Coperta şi supracoperta:
TEODORA DOXAN

Coli de tipar: 25,75. Tiraj: 2 200+70 exemplare legate. C.Z. *548/549.*
Intreprinderea poligrafică „Crişana", Oradea, str. Moscovei nr. 5.
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner